

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-36717

(P2002-36717A)

(43) 公開日 平成14年2月6日 (2002. 2. 6)

(51) Int. CL <sup>1</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>2</sup> (参考)
B 4 1 M	5/00	B 4 1 M	5/00 B 2 C 0 5 6
B 4 1 J	2/01	B 4 1 J	3/04 1 0 1 Y 2 H 0 8 6

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2000-223305 (P2000-223305)

(22) 出願日 平成12年7月25日 (2000. 7. 25)

(71) 出願人 000005960

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72) 発明者 宮地 宣昌

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

(72) 発明者 坂口 博

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

(72) 発明者 砂田 和彦

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC06

2H086 BA15 BA21 BA24 BA31 BA33

(54) 【発明の名称】 インクジェット用記録材料

## (57) 【要約】

【課題】耐光性、インク吸収性の良好な、ひび割れの問題の無いインクジェット用記録材料を提供する。

【解決手段】支持体上に塗設されるインク受容層が、

(A) 水溶性多価金属塩の少なくとも1種、及び (B) チオウレア系化合物、(C) 糖類、(D) ピリジン系化合物、(E) チオエーテル、(F) ジスルフィド系化合物、または (G) チアジン系化合物、の少なくとも1種の化合物を含有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上にインク受容層が塗設されてなるインクジェット用記録材料において、前記記録材料が、(A)水溶性多価金属塩の少なくとも1種と、

(B)チオウレア系化合物、(C)糖類、(D)ピリジン系化合物、(E)チオエーテル系化合物、(F)ジスルフィド系化合物、及び(G)チアジン系化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とするインクジェット用記録材料。

【請求項2】 支持体上にインク受容層が塗設されてなるインクジェット用記録材料において、前記記録材料が、(B)チオウレア系化合物の少なくとも1種と、(C)糖類、(D)ピリジン系化合物、(E)チオエーテル系化合物、(F)ジスルフィド系化合物、及び(G)チアジン系化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とするインクジェット用記録材料。

【請求項3】 支持体上にインク受容層が塗設されてなるインクジェット用記録材料において、前記記録材料が、(C)糖類の少なくとも1種と、(D)ピリジン系化合物、(E)チオエーテル系化合物、及び(F)ジスルフィド系化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とするインクジェット用記録材料。

【請求項4】 支持体上にインク受容層が塗設されてなるインクジェット用記録材料において、前記記録材料が、(D)ピリジン系化合物の少なくとも1種と、(E)チオエーテル系化合物、(F)ジスルフィド系化合物、及び(G)チアジン系化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とするインクジェット用記録材料。

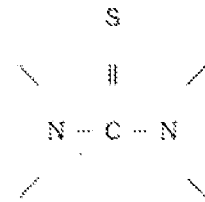
【請求項5】 支持体上にインク受容層が塗設されてなるインクジェット用記録材料において、前記記録材料が、(E)チオエーテル系化合物の少なくとも1種と、(F)ジスルフィド系化合物、及び(G)チアジン系化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とするインクジェット用記録材料。

【請求項6】 支持体上にインク受容層が塗設されてなるインクジェット用記録材料において、前記記録材料が、(F)ジスルフィド系化合物の少なくとも1種と、(G)チアジン系化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とするインクジェット用記録材料。

【請求項7】 前記化合物(B)のチオウレア系化合物が下記一般式(1)で表される構造を分子中に1個以上有する化合物の少なくとも1種である請求項1または2に記載のインクジェット用記録材料。

## 【化1】

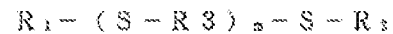
## 一般式(1)



【請求項8】 前記化合物(E)のチオエーテル系化合物が下記一般式(2)で表される化合物の少なくとも1種である請求項1～5の何れか1項に記載のインクジェット用記録材料。

## 【化2】

## 一般式(2)



〔一般式(2)において、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、芳香族基を表し、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は同一でも異なってもよく、結合して環を形成してもよい。またR<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>の少なくとも一方は、アミノ基、アミド基、アンモニウム基、ヒドロキシ基、スルホ基、カルボキシ基、アミノカルボニル基またはアミノスルホニル基等の親水基で置換されたアルキル基、又は芳香族基である。R<sub>3</sub>は置換されてもよく、場合によっては酸素原子を有するアルキレン基を表す。mは0～10の正数を表し、mが1以上の場合R<sub>3</sub>に結合する少なくとも1つの硫黄原子はスルホニル基であってもよい。〕

【請求項9】 前記化合物(F)のジスルフィド系化合物が下記一般式(3)で表される化合物の少なくとも1種である請求項1～6の何れか1項に記載のインクジェット用記録材料。

## 【化3】

## 一般式(3)



〔一般式(3)において、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はそれぞれ、ジスルフィドの硫黄原子に結合している炭素原子または窒素原子を含む有機基である。この有機基は、ジスルフィドの硫黄原子に結合している炭素原子または窒素原子と共に置換もしくは未置換の脂肪族基、置換もしくは未置換の芳香族基、あるいは置換もしくは未置換の複素環基を形成したものであっても、ジスルフィドの硫黄原子に結合している炭素原子または窒素原子に置換もしくは未置換の脂肪族基、芳香族基、複素環基またはアミノ基、な

らびにイミノ基、酸素原子、黄原子等が結合した有機基であってもよい。またR<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は同一でも異なってもよく、結合して環を形成してもよい。またR<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>の上記した置換基は、アルキル基、アリール基、複素環基、アミノ基、アミド基、イミノ基、アンモニウム基、ヒドロキシ基、スルホ基、カルボキシ基、アミノカルボニル基またはアミノスルホニル基、ハロゲン原子等の置換基である。]

【請求項10】 前記化合物(C)のチアジン系化合物がメルカプトチアジン系化合物の少なくとも1種である請求項1、2、4~6の何れか1項に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項11】 前記化合物(A)の水溶性多価金属塩が、ニッケル、亜鉛、コバルトの少なくとも1種の塩である請求項1に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項12】 前記化合物(B)のチオウレア系化合物が、チオウレア、N-メチルチオウレア、N-アセチルチオウレア、1,3-ジフェニルチオウレア、テトラメチルチオウレア、グアニルチオウレア、4-メチルチオセミカルバジド、1,3-ビス(ヒドロキシメチル)-2(3H)-ベンズイミダゾールチオン、6-ヒドロキシ-1-フェニル-3,4-ジヒドロピリミジン-2(1H)-チオン、1-アリル-2-チオウレア、1,3-ジメチル-2-チオウレア、1,3-ジエチル-2-チオウレア、エチレンチオウレア、トリメチルチオウレアの少なくとも1種である請求項7に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項13】 前記化合物(C)の糖類が、還元糖類の少なくとも1種である請求項1~3の何れか1項に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項14】 前記化合物(D)のピリジン系化合物が、4-アミノメチルピリジン、4-クロロピリジン塩酸塩、4-ヒドロキシピリジン、4-シアノピリジン、3-シアノピリジン、2,2'-ビピリジン、イソニコチン酸アミド、イソニコチン酸メチルの少なくとも1種である請求項1~4の何れか1項に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項15】 前記化合物(E)のチオエーテル系化合物が、3,6-ジチオ-1,8-オクタジオール、ビス[2-(2-ヒドロキシエチルチオ)エチル]スルホン、3,6,9-トリチオ-1,11-ウンデカンジオール、4-(メチルチオ)フェノール、2-(フェニルチオ)エタノールの少なくとも1種である請求項8に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項16】 前記化合物(F)のジスルフィド系化合物が、DL-α-リボ酸、4,4'-ジチオジモルフォリン、4,4'-ジチオジブタン酸の少なくとも1種である請求項9に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項17】 前記化合物(C)のチアジン系化合物が、5,6-ジヒドロ-(4H)-1,3-チアジン-2

チオール、3-ベンジル-1,3-チアジン-2-チオン、3-メチル-1,3-チアジン-2-チオン、5,6-ジヒドロ-2-メチルチオ-4H-1,3-チアジン、3-カルボキシメチル-6,6-ジメチル-4-オキソ-1,3-チアジン-2-チオンの少なくとも1種である請求項10に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項18】 前記支持体が、原紙の両面をポリオレフィン樹脂で被覆された支持体である請求項1~17の何れか1項に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項19】 前記インク受容層が、一次粒子の平均粒径が5~50nmである気相法シリカを含有することを特徴とする請求項1~18の何れか1項に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項20】 前記インク受容層が、カチオン性化合物を含有することを特徴とする請求項1~19の何れか1項に記載のインクジェット用記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インク受容層を有するインクジェット用記録材料に関し、更に詳しくは、印字部分の耐光性に優れ、高いインク吸収性を備えたインクジェット用記録材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式に使用される記録材料として、通常の紙やインクジェット記録用紙と称される支持体上にインク溶液に対して膨潤性の有るバインダーからなる膨潤型インク受容層や非晶質シリカ等の顔料とポリビニルアルコール等の水溶性バインダーからなる空隙型インク受容層を設けてなる記録材料が知られている。

【0003】例えば、特開昭56-80489号、特開平5-286228号、特公平6-427号公報等には膨潤型の記録材料の開示がなされ、特開昭55-51583号、同56-157号、同57-107879号、同57-107880号、同59-230787号、同62-160277号、同62-184879号、同62-183382号、及び同64-11877号公報等の開示のごとく、シリカ等の含珪素顔料を水系バインダーと共に紙支持体に塗布して得られる空隙型の記録材料が提案されている。

【0004】また、特公平3-56552号、特開平2-188287号、同平10-81064号、同平10-119423号、同平10-175365号、同10-203006号、同平10-217601号、同平11-20300号、同平11-20306号、同平11-34481号公報等公報には、気相法による合成シリカ微粒子(以降、気相法シリカと称す)を用いた記録材料が開示されている。気相法シリカは、一次粒子の平均粒径が数nm~数十nmの超微粒子であり、高い光沢と

高いインク吸収性が得られるという特徴がある。

【0005】しかしながらインクの吸収性は良好であるが印字部分の耐水性が低く、水に濡れた場合にはインクが滲み出してしまう欠点があった。

【0006】インク中の色素を固定させるのに特開昭53-49113号、同昭63-224998号、同昭63-307979号公報等には、カチオン性ポリマーをインク受容層に添加する事が提案されているが、これらカチオン性の媒染剤は染料の耐光性を低下させる欠点を有していた。

【0007】特開昭55-53591号、特開昭60-67190号、特開平11-321090号公報には水溶性金属塩を支持体表面に保持することで保存性を改良する提案がなされているが十分な耐光性が得られなかった。

【0008】特開昭61-163886号、特開平7-314883号公報にはチオウレア系化合物を含有させることで保存性を改良する提案がなされたが十分な耐光性が得られなかった。

【0009】特開平7-276790号、特開平8-108617号公報には糖類を含有させる提案がなされたが耐光性への効果は不十分であった。

【0010】特開平1-115677号公報にはチオエーテル系化合物が、特開平8-238839号公報にはピリジン系化合物の使用が記載されているが、単独では耐光性への効果は十分ではない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、特に印字部分の耐光性が良好でインク吸収性及び光沢が高いインクジェット用記録材料を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、インク側からの耐光性改良はインクの安定性やノズルの詰まり等の制限が多いのでインクジェット用記録材料からの改良を検討した。耐光性に効果の有る化合物を選出したが、単独では効果が少ないので組み合わせを種々検討した結果、特定の化合物を組み合わせることによって化合物単独使用の結果からは予想の出来ない優れた耐光性が得られることを見出した。即ち、本発明の目的は以下の手段によっ

【0013】(1) 支持体上にインク受容層が塗設されてなるインクジェット用記録材料において、前記記録材料が、(A) 水溶性多価金属塩の少なくとも1種と、(B) チオウレア系化合物、(C) 糖類、(D) ピリジン系化合物、(E) チオエーテル系化合物、(F) ジスルフィド系化合物、及び(G) チアジン系化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とするインクジェット用記録材料。

【0014】(2) 支持体上にインク受容層が塗設され

てなるインクジェット用記録材料において、前記記録材料が、(B) チオウレア系化合物の少なくとも1種と、(C) 糖類、(D) ピリジン系化合物、(E) チオエーテル系化合物、(F) ジスルフィド系化合物、及び(G) チアジン系化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とするインクジェット用記録材料。

【0015】(3) 支持体上にインク受容層が塗設されてなるインクジェット用記録材料において、前記記録材料が、(C) 糖類の少なくとも1種と、(D) ピリジン系化合物、(E) チオエーテル系化合物、及び(F) ジスルフィド系化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とするインクジェット用記録材料。

【0016】(4) 支持体上にインク受容層が塗設されてなるインクジェット用記録材料において、前記記録材料が、(D) ピリジン系化合物の少なくとも1種と、(E) チオエーテル系化合物、(F) ジスルフィド系化合物、及び(G) チアジン系化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とするインクジェット用記録材料。

【0017】(5) 支持体上にインク受容層が塗設されてなるインクジェット用記録材料において、前記記録材料が、(E) チオエーテル系化合物の少なくとも1種と、(F) ジスルフィド系化合物、及び(G) チアジン系化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とするインクジェット用記録材料。

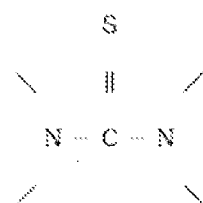
【0018】(6) 支持体上にインク受容層が塗設されてなるインクジェット用記録材料において、前記記録材料が、(F) ジスルフィド系化合物の少なくとも1種と、(G) チアジン系化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とするインクジェット用記録材料。

【0019】(7) 前記化合物(B)のチオウレア系化合物が下記一般式(1)で表される構造を分子中に1個以上有する化合物の少なくとも1種である前記1または2に記載のインクジェット用記録材料。

【0020】

【化4】

一般式(1)



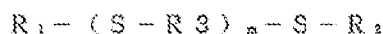
【0021】(8) 前記化合物(E)のチオエーテル系

化合物が下記一般式(2)で表される化合物の少なくとも1種である前記1～5の何れか1項に記載のインクジェット用記録材料。

【0022】

【化5】

一般式(2)



【0023】[一般式(2)において、 $R_1$ 及び $R_2$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、芳香族基を表し、 $R_1$ と $R_2$ は同一でも異なってもよく、結合して環を形成してもよい。また $R_1$ と $R_2$ の少なくとも一方は、アミノ基、アミド基、アンモニウム基、ヒドロキシ基、スルホ基、カルボキシ基、アミノカルボニル基またはアミノスルホニル基等の親水基で置換されたアルキル基、又は芳香族基である。 $R_3$ は置換されてもよく、場合によっては酸素原子を有するアルキレン基を表す。 $m$ は0～10の正数を表し、 $m$ が1以上の場合 $R_1$ に結合する少なくとも1つの硫黄原子はスルホニル基であってもよい。]

【0024】(9)前記化合物(F)のジスルフィド系化合物が下記一般式(3)で表される化合物の少なくとも1種である前記1～6の何れか1項に記載のインクジェット用記録材料。

【0025】

【化6】

一般式(3)



【0026】[一般式(3)において、 $R_1$ 及び $R_2$ はそれぞれ、ジスルフィドの硫黄原子に結合している炭素原子または酸素原子を含む有機基である。この有機基は、ジスルフィドの硫黄原子に結合している炭素原子または酸素原子と共に置換もしくは未置換の脂肪族基、置換もしくは未置換の芳香族基、あるいは置換もしくは未置換の複素環基を形成したものであっても、ジスルフィドの硫黄原子に結合している炭素原子または酸素原子に置換もしくは未置換の脂肪族基、芳香族基、複素環基またはアミノ基、ならびにイミノ基、酸素原子、硫黄原子等が結合した有機基であってもよい。また $R_1$ と $R_2$ は同一でも異なってもよく、結合して環を形成してもよい。また $R_1$ と $R_2$ の上記した置換基は、アルキル基、アリール基、複素環基、アミノ基、アミド基、イミノ基、アンモニウム基、ヒドロキシ基、スルホ基、カルボキシ基、アミノカルボニル基またはアミノスルホニル基、ハロゲン原子等の置換基である。]

【0027】(10)前記化合物(G)のチアジン系化合物がメルカプトチアジン系化合物の少なくとも1種である前記1、2、4～6の何れか1項に記載のインクジェット用記録材料。

【0028】(11)前記化合物(A)の水溶性多価金属塩が、ニッケル、亜鉛、コバルトの少なくとも1種の塩である前記1に記載のインクジェット用記録材料。

【0029】(12)前記化合物(B)のチオウレア系化合物が、チオウレア、N-メチルチオウレア、N-アセチルチオウレア、1,3-ジフェニルチオウレア、テトラメチルチオウレア、グアニルチオウレア、4-メチルチオセミカルバジド、1,3-ビス(ヒドロキシメチル)-2-(3H)ベンズイミダゾールチオン、6-ヒドロキシ-1-フェニル-3,4-ジヒドロピリミジン-2-(1H)-チオン、1-アリル-2-チオウレア、1,3-ジメチル-2-チオウレア、1,3-ジエチル-2-チオウレア、エチレンチオウレア、トリメチルチオウレアの少なくとも1種である前記7に記載のインクジェット用記録材料。

【0030】(13)前記化合物(C)の糖類が、還元糖類の少なくとも1種である前記1～3の何れか1項に記載のインクジェット用記録材料。

【0031】(14)前記化合物(D)のピリジン系化合物が、4-アミノメチルピリジン、4-クロロピリジン塩酸塩、4-ヒドロキシピリジン、4-シアノピリジン、3-シアノピリジン、2,2'-ビピリジン、イソニコチン酸アミド、イソニコチン酸メチルの少なくとも1種である前記1～4の何れか1項に記載のインクジェット用記録材料。

【0032】(15)前記化合物(E)のチオエーテル系化合物が、3,6-ジチオ-1,8-オクタンジオール、ビス[2-(2-ヒドロキシエチルチオ)エチル]スルホン、3,6,9-トリチオ-1,11-ウンデカンジオール、4-(メチルチオ)フェノール、2-(フェニルチオ)エタノールの少なくとも1種である前記8に記載のインクジェット用記録材料。

【0033】(16)前記化合物(F)のジスルフィド系化合物が、DL- $\alpha$ -リボ酸、4,4'-ジチオジモルフォリン、4,4'-ジチオジブタン酸の少なくとも1種である前記9に記載のインクジェット用記録材料。

【0034】(17)前記化合物(G)のチアジン系化合物が、5,6-ジヒドロ-(4H)-1,3-チアジン-2-チオール、3-ベンジル-1,3-チアジナン-2-チオン、3-メチル-1,3-チアジナン-2-チオン、5,6-ジヒドロ-2-メチルチオ-4H-1,3-チアジン、3-カルボキシメチル-6,6-ジメチル-4-オキソ-1,3-チアジナン-2-チオンの少なくとも1種である前記10に記載のインクジェット用記録材料。

【0035】(18)前記支持体が、原紙の両面をポリ

オレフィン樹脂で被覆された支持体である前記1～17の何れか1項に記載のインクジェット用記録材料。

【0036】(19)前記インク受容層が、一次粒子の平均粒径が5～50nmである気相法シリカを含有することを特徴とする前記1～18の何れか1項に記載のインクジェット用記録材料。

【0037】(20)前記インク受容層が、カチオン性化合物を含有することを特徴とする前記1～19の何れか1項に記載のインクジェット用記録材料。

【0038】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いられる支持体としては、非水性であるポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート等のフィルム、樹脂被覆紙等、吸水性である上質紙、アート紙、コート紙、キャスト塗被紙等が用いられる。これらの支持体の厚みは、約50～250 $\mu$ m程度のものが好ましい。表面光沢性やしわ防止からは非吸水性支持体が好ましい。

【0039】特に好ましい支持体はポリオレフィン樹脂被覆紙支持体（以降、樹脂被覆紙と称す）である。樹脂被覆紙の含水率は特に限定しないが、カール性より好ましくは5.0～9.0%の範囲であり、より好ましくは6.0～9.0%の範囲である。

【0040】樹脂被覆紙を構成する原紙は、特に制限はなく、一般に用いられている紙が使用できるが、より好ましくは例えば写真用支持体に用いられているような平滑な原紙が好ましい。原紙を構成するパルプとしては天然パルプ、再生パルプ、合成パルプ等を1種もしくは2種以上混合して用いられる。この原紙には一般に製紙で用いられているサイズ剤、紙力増強剤、填料、帯電防止剤、蛍光増白剤、染料等の添加剤が配合される。

【0041】さらに、表面サイズ剤、表面紙力剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、染料、アンカー剤等が表面塗布されていてもよい。

【0042】また、原紙の厚みに関しては特に制限はないが、紙を抄造中または抄造後カレンダー等にて圧力を印加して圧縮するなどした表面平滑性の良いものが好ましく、その坪量は30～250g/m<sup>2</sup>が好ましい。

【0043】原紙を被覆するポリオレフィン樹脂としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテンなどのオレフィンのホモポリマーまたはエチレン-プロピレン共重合体などのオレフィンの2つ以上からなる共重合体及びこれらの混合物であり、各種の密度、熔融粘度指数（メルトインデックス）のものを単独にあるいはそれらを混合して使用できる。

【0044】また、樹脂被覆紙の樹脂中には、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウムなどの白色顔料、ステアリン酸アミド、アラキジン酸アミドなどの脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウ

ム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩、イルガノックス1010、イルガノックス1076などの酸化防止剤、コバルトブルー、群青、セシリアンブルー、フタロシアニンブルーなどのブルーの顔料や染料、コバルトバイオレット、ファストバイオレット、マンガン紫などのマゼンタの顔料や染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤などの各種の添加剤を適宜組み合わせるが好ましい。

【0045】樹脂被覆紙の主な製造方法としては、走行する原紙上にポリオレフィン樹脂を加熱溶融した状態で流延する、いわゆる押出コーティング法により製造され、その両面が樹脂により被覆される。また、樹脂を原紙に被覆する前に、原紙にコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことが好ましい。基本的には裏面に樹脂を被覆する必要はないが、カール防止の点から樹脂被覆したほうが好ましい。裏面は通常無光沢面であり、表面あるいは必要に応じて表裏両面にもコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことができる。また、樹脂被覆層の厚みとしては特に制限はないが、一般に5～50 $\mu$ mの厚みに表面または表裏両面にコーティングされる。

【0046】本発明におけるポリオレフィン樹脂被覆紙支持体には、筆記性、帯電防止性、カール防止性などのために、本発明の効果を低下させない範囲で各種の裏塗り層を塗設したものも本発明に含める。裏塗り層は、好ましくはバインダー主体であり、塗設量は固形分で100～500mg/m<sup>2</sup>が好ましい。裏塗り層には親水性バインダー、ラテックス、有機顔料、無機顔料、無機帯電防止剤、有機帯電防止剤、硬化剤、界面活性剤などを適宜組み合わせるが好ましい。

【0047】本発明では、理由は不明であるがインクジェット用記録材料を構成する少なくとも1層、好ましくはインク受容層に特定の化合物を組み合わせることで化合物単独で使用した結果からは予想の出来ない優れた耐光性が得られる。特定化合物の組み合わせによりインク色剤の酸化等による劣化に対する防止活性が高まるためと予想される。

【0048】本発明では、化合物(A)の少なくとも1種と化合物(B)～(G)の2種以上、化合物(B)の少なくとも1種と化合物(C)～(G)の2種以上、化合物(C)の少なくとも1種と化合物(D)～(G)の2種以上、化合物(D)の少なくとも1種と化合物(E)～(G)の2種以上、化合物(E)、(F)及び(G)の化合物を含有させるほうが好ましい。尚、化合物(A)～(G)の各々に属する化合物の内から2種類以上の化合物を含有させても良い。

【0049】本発明の化合物(A)の水溶性多価金属塩としては、例えば、カルシウム、バリウム、マンガン、銅、コバルト、ニッケル、アルミニウム、鉄、亜鉛、ジルコニウム、クロム、マグネシウム、タングステン、モ

リブデンから選ばれる金属の水溶性塩が挙げられる。具体的には例えば、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、ギ酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸バリウム、硫酸バリウム、リン酸バリウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、ギ酸マンガンニ水和物、硫酸マンガンアンモニウム六水和物、塩化第二銅、塩化アンモニウム銅(II)ニ水和物、硫酸銅、塩化コバルト、チオシアン酸コバルト、硫酸二アンモニウムコバルト(II)六水和物、硫酸コバルト、硫酸ニッケル六水和物、塩化ニッケル六水和物、酢酸ニッケル四水和物、硫酸ニッケルアンモニウム六水和物、アミド硫酸ニッケル四水和物、フェノールスルホン酸ニッケル、p-トルエンスルホン酸ニッケル、硫酸アルミニウム、亜硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物、臭化第一鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、臭化亜鉛、p-トルエンスルホン酸亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛六水和物、硫酸亜鉛、フェノールスルホン酸亜鉛、酢酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、塩化酸化ジルコニウム八水和物、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、酢酸クロム、硫酸クロム、硫酸マグネシウム、クエン酸マグネシウム九水和物、りんタングステン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムタングステン、12タングストリン酸n水和物、12タングストリン酸26水和物、塩化モリブデン、12モリブドリン酸水和物等が挙げられる。耐光性改良の効果からは好ましくはニッケル、亜鉛、コバルトの水溶性金属塩である。

【0050】本発明の化合物(B)のチオウレア系化合物としては、好ましくは前記一般式(1)の構造を分子中に1個以上有する化合物であり、チオウレア、N-メチルチオウレア、N-アセチルチオウレア、1,3-ジフェニルチオウレア、テトラメチルチオウレア、グアニルチオウレア、4-メチルチオセミカルバジド、1,3-ビス(ヒドロキシメチル)-2(3H)ベンズイミダゾールチオン、6-ヒドロキシ-1-フェニル-3,4-ジヒドロピリミジン-2(1H)-チオン、1-アシル-2-チオウレア、1,3-ジメチル-2-チオウレア、1,3-ジエチル-2-チオウレア、エチレンチオウレア、トリメチルチオウレア、1-カルボキシメチル-2-チオヒダントイン、チオセミカルバジド等が挙げられる。

【0051】本発明の化合物(A)、(B)の含有量は、特に限定されないが、一般的にはインク受容層の0.5~50重量%、好ましくは1~40重量%である。50重量%より多くするとインク受容層塗布液が増粘し、塗布層にひび割れが発生しやすいので好ましくない。0.5重量%より少ないと耐光性改良効果が得にくい。

【0052】本発明の化合物(C)の糖類としては、例えば、D-グルコース、D-リボース、マルトース、セ

ロビオース、メリビオース、ゲンチオビオース、D-グルコサミン、D-キシロース、D-ガラクトース、ラクトース、ビシアノース、ツラノース、ゲンチアノース、ルチノース、L-キシロース、L-ソルボース、D-マニトール、トレハロース、D-フルクトース、スクロース、ラフィノース、スタキオース等の単糖類、少糖類が挙げられる。少糖類はオリゴ糖とも呼ばれ、二糖から十五糖までの重合度の糖質を言う。耐光性改良の効果からより好ましくはD-グルコース、ラクトース、D-リボース、マルトース、トレハロース等の還元基を有する還元糖が選択される。

【0053】化合物(C)の含有量は、一般的にはインク受容層の0.5~60重量%である。好ましくは1~30重量%である。60重量%より多いと、インク吸収性が低下し、0.5重量%より少ないと耐光性改良効果が得られにくい。

【0054】本発明の化合物(D)のビリジン系化合物としては、4-アミノメチルビリジン、4-クロロビリジン塩酸塩、4-ヒドロキシビリジン、4-シアノビリジン、3-シアノビリジン、2,2'-ビビリジン、イソニコチン酸アミド、イソニコチン酸メチル、3-ヒドロキシビリジン、3,4-ジヒドロキシビリジン、3-ビペリジノビリジン、3-アミノメチルビリジン、2,4-ジシアノビリジン、2,4-ジヒドロキシビリジン、2-(2-ヒドロキシエチル)ビリジン等が挙げられる。好ましくは4-アミノメチルビリジン、4-クロロビリジン塩酸塩、4-ヒドロキシビリジン、4-シアノビリジン、3-シアノビリジン、2,2'-ビビリジン、イソニコチン酸アミド、イソニコチン酸メチルである。

【0055】化合物(E)のチオエーテル系化合物としては、好ましくは前記一般式(2)で表される化合物であり、特に3,6-ジチオ-1,8-オクタンジオール、ビス[2-(2-ヒドロキシエチルチオ)エチル]スルホン、3,6,9-トリチオ-1,11-ウンデカンジオール、4-(メチルチオ)フェノール、2-(フェニルチオ)エタノールが好ましい。

【0056】化合物(F)のジスルフィド系化合物としては、好ましくは前記一般式(3)で表される化合物であり、特にDL- $\alpha$ -リボ酸、4,4'-ジチオジモルフォリン、4,4'-ジチオジブタン酸が好ましい。

【0057】化合物(G)のチアジン系化合物としては、好ましくはメルカプトチアジン系化合物であり、特に5,6-ジヒドロ-4H-1,3-チアジン-2-チオール、3-ベンジル-1,3-チアジナン-2-チオン、3-メチル-1,3-チアジナン-2-チオン、5,6-ジヒドロ-2-メチルチオ-4H-1,3-チアジン、3-カルボキシメチル-6,6-ジメチル-4-オキソ-1,3-チアジナン-2-チオンが好ましい。

【0058】本発明の化合物(D)～(C)の化合物の含有量は一般的には各々がインク受容層の0.5～50重量%である。好ましくは1～40重量%である。50重量%より多いとインク受容層塗布液が増粘するので好ましくない。0.5重量%より少ないと耐光性改良効果が得られにくい。

【0059】本発明の化合物(A)～(G)相互のインク受容層への含有量の比は特に限定されないが、最大量の化合物が概略最少量の化合物の100倍以内である。

【0060】本発明では、インク受容層を2層以上に分けて塗布しても良いし、化合物(A)～(G)を含有しないインク受容層を設けた後で化合物(A)～(G)の水性液を塗布か含浸させても良いし、保護層に含有させても良い。特に、インク受容層の塗布液を増粘させる化合物の場合は、インク受容層に入れないで別に塗布するほうが好ましい。

【0061】本発明では、化合物(A)～(G)の中から選択された2種以上の化合物をインクジェット用記録材料を構成する別々の層に分けて含有させることも可能であり、記録材料として、各化合物が印字されたインク色剤に接触しているほうが耐光性の効果からは好ましい。

【0062】本発明ではインク受容層の耐水性、耐溶剤性、耐擦過傷、耐ブロッキング、光沢性、平滑性等を付与させる目的でインク受容層上に親水性バインダーやラテックス等の各種バインダーやシリカ、カオリン、二酸化チタン、炭酸カルシウム等の各種顔料を含有した保護層を設けることも可能である。その場合には、保護層のみかインク受容層と保護層に本発明の化合物(A)～(G)を含有させても良い。個々の化合物の好ましい含有量は保護層の塗布量にもよるが一般的には保護層の0.5～60重量%である。

【0063】本発明において、支持体に塗設されるインク受容層には、親水性ポリマー、適時無機顔料、カチオン性ポリマー、硬膜剤等を含有する膨潤型インク受容層と、親水性ポリマー、無機微粒子、適時無機顔料、架橋剤、カチオン性ポリマー等を含有する空隙型インク受容層が有る。インク受容層の塗布液は、支持体上に数十～数百 $\mu\text{m}$ の厚みの塗布層が形成されるように塗布され、次いで乾燥される。

【0064】本発明において、膨潤型インク受容層の場合に使用する親水性ポリマーは、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジニウムハライド、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸ソーダ、澱粉、カルボキシ澱粉、カチオン澱粉、ジアルデヒド澱粉、カゼイン、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、スチレン-無水マレイン酸共重合体やそれらの変性物等が挙げられる。

【0065】本発明において、空隙型インク受容層の場

合に含有される無機微粒子としては、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成シリカ、アルミナ、アルミナ水和物、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。

【0066】高い印字濃度、鮮明な画像、安い製造コストの点では合成シリカ、アルミナやアルミナ水和物が選択され、中でも気相法シリカが好ましい。

【0067】無機微粒子は、インク受容層の全固形分に対して、50重量%以上、好ましくは60重量%以上、より好ましくは70重量%以上含有するものである。90重量%より多くなるとインク受容層の強度が低下し、製造工程、加工工程で粉体が飛散する問題が発生する他、印字品を扱う場合に傷が発生しやすい。

【0068】合成シリカには、湿式法によるものと気相法によるものがある。通常シリカ微粒子といえば湿式法シリカを指す場合が多い。湿式法シリカとしては、①ケイ酸ナトリウムの酸などによる複分解やイオン交換樹脂層を通して得られるシリカゾル、または②このシリカゾルを加熱熟成して得られるコロイダルシリカ、③シリカゾルをゲル化させ、その生成条件を変えることによって数 $\mu\text{m}$ から10 $\mu\text{m}$ 位の一次粒子がシロキサン結合をした三次元的な二次粒子となったシリカゲル、更には④シリカゾル、ケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム等を加熱生成させて得られるもののようなケイ酸を主体とする合成ケイ酸化合物等がある。

【0069】本発明に用いられる気相法シリカは、湿式法に対して乾式法とも呼ばれ、一般的には火炎加水分解法によって作られる。具体的には四塩化ケイ素を水素及び酸素と共に燃焼して作る方法が一般的に知られているが、四塩化ケイ素の代わりにメチルトリクロロシランやトリクロロシラン等のシラン類も、単独または四塩化ケイ素と混合した状態で使用することができる。気相法シリカは、日本アエロジル(株)からアエロジル、トクヤマ(株)からQ5タイプとして市販されており入手することができる。

【0070】本発明に用いられる気相法シリカの一次粒子の平均粒径は、5～50nmが好ましく、より高い光沢を得るためには、5～15nmのものをを用いるのが好ましい。

【0071】本発明において、インク受容層に含有させる無機微粒子の量は、10～30 $\text{g}/\text{m}^2$ が好ましく、13～30 $\text{g}/\text{m}^2$ の範囲がより好ましい。含有量が上記範囲より多くなるとひび割れが生じやすくなり、また少なくなるとインク吸収性が低くなる。無機微粒子を含有するインク受容層は、皮膜としての特性を維持するためにバインダーを有していることが好ましい。このバインダーとしては、公知の各種バインダーを用いることができるが、透明性が高くインクのより高い浸透性が得られる



親水性バインダーが好ましく用いられる。親水性バインダーの使用に当たっては、親水性バインダーがインクの初期の浸透時に膨潤して空隙を塞いでしまわないことが重要であり、この観点から比較的室温付近で膨潤性の低い親水性バインダーが好ましく用いられる。特に好ましい親水性バインダーは完全または部分ケン化のポリビニルアルコールまたはカチオン変性ポリビニルアルコールである。

【0072】ポリビニルアルコールの中でも特に好ましいのは、ケン化度が80%以上の部分または完全ケン化したものである。平均重合度500～5000のポリビニルアルコールが好ましい。

【0073】また、カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば特開昭61-10483号に記載されているような、第1～3級アミノ基や第4級アンモニウム基をポリビニルアルコールの主鎖あるいは側鎖中に有するポリビニルアルコールである。

【0074】また、他の親水性バインダーも併用することができるが、ポリビニルアルコールに対して20重量%以下であることが好ましい。無機微粒子と共に用いられる親水性バインダーの量は、無機微粒子に対して、35重量%以下が好ましく、10～30重量%がより好ましい。高いインク吸収性を得るためには、無機微粒子に対するバインダーの含有比率を低くする方が好ましいが、ひび割れや折れ割れが更に発生しやすくなる。

【0075】本発明において好ましくは、耐水性を向上させるためにカチオンポリマーを含有させる。カチオンポリマーとしては、ポリエチレンイミン、ポリジアリルアミン、ポリアリルアミン、特開昭59-20696号、同59-33176号、同59-33177号、同59-155088号、同60-11389号、同60-49990号、同60-83882号、同60-109894号、同62-198493号、同63-49478号、同63-115780号、同63-280681号、特開平1-40371号、同6-234268号、同7-125411号、同10-193776号公報等に記載された1～3級アミノ基、4級アンモニウム塩基を有するポリマーが好ましく用いられる。これらのカチオンポリマーの分子量は、5,000以上が好ましく、更に5,000～10万程度が好ましい。

【0076】これらのカチオンポリマーの使用量はインク受容層に対して1～10重量%、好ましくは2～5重量%である。

【0077】本発明において好ましくは、インク受容層に皮膚の脆弱性を改良するために各種油滴を含有することができる。そのような油滴としては室温における水に対する溶解性が0.01重量%以下の疎水性高沸点有機溶媒（例えば、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート、シリコンオイル等）や重合体粒子（例えば、スチレン、ブチルアクリレート、

ジビニルベンゼン、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等の重合性モノマーを一種以上重合させた粒子）を含有させることができる。そのような油滴は好ましくは親水性バインダーに対して10～50重量%の範囲で用いることができる。

【0078】本発明において、インク受容層には、親水性バインダーと共に硬膜剤を含有するのが好ましい。硬膜剤の具体的な例としては、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドの如きアルデヒド系化合物、ジアセチル、クロルペンタンジオンの如きケトン化合物、ビス（2-クロロエチル尿素）-2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン、米国特許第3,288,775号記載の如き反応性のハロゲンを有する化合物、ジビニルスルホン、米国特許第3,635,718号記載の如き反応性のオレフィンを持つ化合物、米国特許第2,732,316号記載の如きN-メチロール化合物、米国特許第3,103,437号記載の如きイソシアナート類、米国特許第3,017,280号、同2,983,611号記載の如きアジリジン化合物類、米国特許第3,100,704号記載の如きカルボジイミド系化合物類、米国特許第3,091,537号記載の如きエポキシ化合物、ムコクロル酸の如きハロゲンカルボキシルアルデヒド類、ジヒドロキシジオキサンの如きジオキサン誘導体、クロム明ばん、硫酸ジルコニウム、ほう酸及びほう酸塩の如き無機硬膜剤等があり、これらを1種または2種以上組み合わせて用いることができる。これらの中でも、特にほう酸あるいはほう酸塩が好ましい。硬膜剤の添加量はインク受容層を構成する親水性バインダーに対して、0.1～40重量%gが好ましく、より好ましくは0.5～30重量%である。

【0079】本発明において、インク受容層には、更に、界面活性剤、硬膜剤の他に着色染料、着色顔料、インク染料の定着剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料の分散剤、消泡剤、レベリング剤、防曇剤、蛍光増白剤、粘度安定剤、pH調節剤などの公知の各種添加剤を添加することもできる。

【0080】本発明において、下引き層、裏塗り層及びインク受容層の塗布方法は、特に限定されず、公知の塗布方法を用いることができる。例えば、スライドビード方式、カーテン方式、エクストルージョン方式、エアナイフ方式、ロールコーティング方式、ケッドバーコーティング方式、バーコター方式、ディップ方式等がある。

【0081】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明の内容は実施例に限られるものではない。尚、実施例中の部、及び%は重量部、及び重量%を示す。

【0082】実施例1

<ポリオレフィン樹脂被覆紙支持体の作製>広葉樹晒クラフトパルプ（LBKP）と針葉樹晒サルファイトパル

ブ(NBSP)の1:1混合物をカナディアンスタンダードフリーネスで300mになるまで叫解し、パルプスラリーを調製した。これにサイズ剤としてアルキルケテンダイマーを対パルプ0.5重量%、強度剤としてポリアクリルアミドを対パルプ1.0重量%、カチオン化澱粉を対パルプ2.0重量%、ポリアミドエビクロロヒドリン樹脂を対パルプ0.5重量%添加し、水で希釈して1%スラリーとした。このスラリーを長網抄紙機で坪量120g/m<sup>2</sup>になるように抄造し、乾燥調湿してポリオレフィン樹脂被覆紙の原紙とした。抄造した原紙に、密度0.918g/cm<sup>3</sup>の低密度ポリエチレン100重量%の樹脂に対して、10重量%のアナターゼ型チタンを均一に分散したポリエチレン樹脂組成物を32\*

<下引き層>

石灰処理ゼラチン

スルフォコハク酸-2-エチルヘキシルエステル塩

クロム明ばん

100部

2部

10部

【0085】上記支持体の下記組成のインク受容層塗布液をスライド塗布装置で塗布し乾燥した。下記に示すインク受容層塗布液は、気相法シリカが9重量%の固形分濃度になるように調製した。この塗布液を気相法シリカ\*

<インク受容層組成>

気相法シリカ

(平均一次粒径7nm、BET法による比表面積300m<sup>2</sup>/g)

ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー

(第一工業製薬(株)製、N45-BD902P、分子量9000)

ほう酸

ポリビニルアルコール

(ケン化度88%、平均重合度3500)

フェノールスルホン酸亜鉛

N-メチルチオウレア

100部

4部

3部

20部

3部

5部

【0087】上記のようにして作製された記録材料の耐光性、インク吸収性、及びインク受容層ひび割れを下記の方法で評価した。その結果を表1に示す。

【0088】<耐光性>20℃、65%RHの条件でヒューレットパッカード社製インクジェットプリンターのデザインジェット970C×1でイエロー(Y)、マゼンタ(M)、シアン(C)の印字を行って試料とした。蛍光灯(1800ルクス)で200時間照射し、未処理と比較しての色残存率で評価した。

◎：残存率80%以上で殆ど退色しなかった。

○：残存率70%以上80%未満でやや退色した。

△：残存率50%以上70%未満で退色した。

×：残存率50%未満で大幅に退色した。

【0089】<インク吸収性>インクジェット用記録材料を20℃、65%RHの条件でヒューレットパッカード社製インクジェットプリンターのデザインジェット970C×1で黒ベタ印字を行い、30秒後にPPC用紙を印字面に重ねて軽く圧着しPPC用紙への裏写りを評価した。

\*0℃で溶融し、200m/分で厚さ35μmになるように押出コーティングし、微細面加工されたクーリングロールを用いて押出被覆した。もう一方の面には密度0.962g/cm<sup>3</sup>の高密度ポリエチレン樹脂70重量部と密度0.918の低密度ポリエチレン樹脂30重量部のブレンド樹脂組成物を同様に320℃で溶融し、厚さ30μmになるように押出コーティングし、粗面加工されたクーリングロールを用いて押出被覆した。

【0083】上記ポリオレフィン樹脂被覆紙表面に高周波コロナ放電処理を施した後、下記組成の下引き層をゼラチンが50mg/m<sup>2</sup>となるように塗布乾燥して支持体を作成した。尚、部とは、重量部を表す。

【0084】

\*の塗布量が固形分で、19g/m<sup>2</sup>になるように塗布、乾燥した。

【0086】

○：全く転写されなかった。

△：少し転写された。

×：転写が著しかった。

【0090】<インク受容層ひび割れ>印字していないインクジェット用記録材料を目視で評価した。

○：ひび割れ無し。

△：ややひび割れ有るが実使用で問題無し。

×：ひび割れ多く実使用不可。

40 【0091】実施例2

実施例1でインク受容層のN-メチルチオウレアをマルトースに代えた以外は実施例1と同様にして実施例2のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示す。

【0092】実施例3

実施例1でインク受容層のN-メチルチオウレアをイソニコチン酸メチルに代えた以外は実施例1と同様にして実施例3のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示す。

50 【0093】実施例4

実施例1でインク受容層のN-メチルチオウレアを3, 6-ジチオー1, 8-オクタジオールに代えた以外は実施例1と同様にして実施例4のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示す。

#### 【0094】実施例5

実施例1でインク受容層のN-メチルチオウレアをDL- $\alpha$ -リボ酸に代えた以外は実施例1と同様にして実施例5のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示す。

#### 【0095】実施例6

実施例1でインク受容層のN-メチルチオウレアを5, 6-ジヒドロ-(4H)-1, 3-チアジン-2-チオールに代えた以外は実施例1と同様にして実施例6のイ\*

#### <インク受容層組成>

気相法シリカ	100部
(平均一次粒径7nm、BET法による比表面積300m <sup>2</sup> /g)	
ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー	4部
(第一工業製薬(株)製、SHO-BDC902P、分子量9000)	
ほう酸	3部
ポリビニルアルコール	20部
(ケン化度88%、平均重合度3500)	
N-メチルチオウレア	5部
マルトース	5部

#### 【0099】実施例9

実施例8でインク受容層のマルトースをイソニコチン酸メチルに代えた以外は実施例8と同様にして実施例9のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示す。

#### 【0100】実施例10

実施例8でインク受容層のマルトースを3, 6-ジチオー1, 8-オクタジオールに代えた以外は実施例8と同様にして実施例10のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示す。

#### 【0101】実施例11

実施例8でインク受容層のマルトースをDL- $\alpha$ -リボ酸に代えた以外は実施例8と同様にして実施例11のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示す。

#### 【0102】実施例12

実施例8でインク受容層のマルトースを5, 6-ジヒドロ\*

#### <インク受容層組成>

気相法シリカ	100部
(平均一次粒径7nm、BET法による比表面積300m <sup>2</sup> /g)	
ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー	4部
(第一工業製薬(株)製、SHO-BDC902P、分子量9000)	
ほう酸	3部
ポリビニルアルコール	20部
(ケン化度88%、平均重合度3500)	
マルトース	5部

\*ンクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示す。

#### 【0096】実施例7

実施例2でインク受容層に更に3, 6-ジチオー1, 8-オクタジオールを3部(気相法シリカ100部に対して)添加した以外は実施例1と同様にして実施例7のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示す。

#### 【0097】実施例8

10 実施例1でインク受容層の配合を下記のように代えた以外は実施例1と同様にして実施例8のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示す。

#### 【0098】

※ロー(4H)-1, 3-チアジン-2-チオールに代えた以外は実施例8と同様にして実施例12のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示す。

#### 【0103】実施例13

30 実施例8でインク受容層に更に3, 6-ジチオー1, 8-オクタジオールを3部(気相法シリカ100部に対して)添加した以外は実施例1と同様にして実施例7のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示す。

#### 【0104】実施例14

実施例1でインク受容層の配合を下記のように代えた以外は実施例1と同様にして実施例14のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示す。

#### 40 【0105】

## イソニコチン酸メチル

## 3部

## 【0106】実施例15

実施例14でインク受容層のイソニコチン酸メチルを3,6-ジチオー1,8-オクタジオールに代えた以外は実施例14と同様にして実施例15のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示す。

## 【0107】実施例16

実施例14でインク受容層のイソニコチン酸メチルをDL- $\alpha$ -リボ酸に代えた以外は実施例14と同様にして実施例16のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示す。

## &lt;インク受容層組成&gt;

気相法シリカ

100部

(平均一次粒径7nm、BET法による比表面積300m<sup>2</sup>/g)

ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー

4部

(第一工業製薬(株)製、JAF-BDC902P、分子量9000)

ほう酸

3部

ポリビニルアルコール

20部

(ケン化度88%、平均重合度3500)

イソニコチン酸メチル

3部

3,6-ジチオー1,8-オクタジオール

3部

## 【0111】実施例19

実施例18で3,6-ジチオー1,8-オクタジオールをDL- $\alpha$ -リボ酸に代えた以外は実施例18と同様にして実施例19のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表2に示す。

## 【0112】実施例20

実施例18で3,6-ジチオー1,8-オクタジオールを5,6-ジヒドロ-(4H)-1,3-チアジン-2-チオールに代えた以外は実施例18と同様にして実施例20のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表2に示す。

## &lt;インク受容層組成&gt;

気相法シリカ

100部

(平均一次粒径7nm、BET法による比表面積300m<sup>2</sup>/g)

ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー

4部

(第一工業製薬(株)製、JAF-BDC902P、分子量9000)

ほう酸

3部

ポリビニルアルコール

20部

(ケン化度88%、平均重合度3500)

3,6-ジチオー1,8-オクタジオール

3部

DL- $\alpha$ -リボ酸

3部

## 【0115】実施例22

実施例21でインク受容層のDL- $\alpha$ -リボ酸を5,6-ジヒドロ-(4H)-1,3-チアジン-2-チオールに代えた以外は実施例21と同様にして実施例22のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表2に示す。

## &lt;インク受容層組成&gt;

気相法シリカ

100部

(平均一次粒径7nm、BET法による比表面積300m<sup>2</sup>/g)

## \*【0108】実施例17

実施例14でインク受容層に更に3,6-ジチオー1,8-オクタジオールを3部添加した以外は実施例1と同様にして実施例7のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示す。

## 【0109】実施例18

実施例1でインク受容層の配合を下記のように代えた以外は実施例1と同様にして実施例18のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表2に示す。

## \*【0110】

実施例20のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表2に示す。

## 【0113】実施例21

実施例1でインク受容層の配合を下記のように代えた以外は実施例1と同様にして実施例21のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表2に示す。

## 【0114】

## ★【0116】実施例23

実施例1でインク受容層の配合を下記のように代えた以外は実施例1と同様にして実施例23のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表2に示す。

## ★【0117】

23	ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー (第一工業製薬(株)製、Hex-DC902P、分子量9000)	24	4部
	ほう酸		3部
	ポリビニルアルコール (ケン化度88%、平均重合度3500)		20部
	DL-α-リボ酸		3部
	5,6-ジヒドロ-(4H)-1,3-チアジン-2-チオール		3部
【0118】実施例24 *実施例24のインクジェット用記録材料を得た。実施例			
実施例8でインク受容層の配合を下記のように代えた以 8と同様にして評価し、結果を表2に示す。			
外は実施例8と同様にしてインク受容層を塗設し、更 10 【0119】			
に、下記の保護層塗布液を圓形で3g/m <sup>2</sup> で塗設して *			
<インク受容層組成>			
	気相法シリカ		100部
	(平均一次粒径7nm、BET法による比表面積300m <sup>2</sup> /g)		
	ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー		4部
	(第一工業製薬(株)製、Hex-DC902P、分子量9000)		
	ほう酸		3部
	ポリビニルアルコール		20部
	(ケン化度88%、平均重合度3500)		
【0120】 20			
<保護層組成>			
	ポリビニルアルコール		100部
	(ケン化度82%、平均重合度2000)		
	マツト剤(PMMA粒子;平均粒径6μm)		10部
	N-メチルチオウレア		50部
	マルトース		50部
【0121】実施例25 ※にして実施例25のインクジェット用記録材料を得た。			
実施例1でインク受容層の配合を下記のように代えて塗 実施例1と同様にして評価し、結果を表2に示す。			
布量が圓形分で20g/m <sup>2</sup> とした以外は実施例1と同様※ 【0122】			
<インク受容層組成>			
	アルカリ処理ゼラチン		40部
	ポリビニルピロリドン		20部
	ポリビニルアルコール		30部
	(クラレ社製、PVA205)		
	フェノールスルホン酸亜鉛		3部
	N-メチルチオウレア		5部
【0123】比較例1 果を表2に示す。			
実施例1でインク受容層の配合のN-メチルチオウレア 比較例1と同様にして評価した。結果を表2に示す。			
【0124】比較例2 実施例1でインク受容層の配合のフェノールスルホン酸 比較例2と同様にして評価した。結果を表2に示す。			
【0125】比較例3 実施例8でインク受容層のN-メチルチオウレアを抜い 比較例3と同様にして評価した。結 50			
【0126】比較例4 実施例14でインク受容層のマルトースを抜いた以外は 比較例4のインクジェット用記 録材料を得、実施例1と同様にして評価した。結果を表 2に示す。			
【0127】比較例5 実施例18でインク受容層のイソニコチン酸メチルを抜 いた以外は実施例18と同様にして比較例5のインクジ ェット用記録材料を得、実施例1と同様にして評価し た。結果を表2に示す。			
【0128】比較例6 実施例21でインク受容層の3,6-ジチオ-1,8- オクタンジオールを抜いた以外は実施例21と同様にし			

て比較例6のインクジェット用記録材料を得、実施例1と同様にして評価した。結果を表2に示す。

【0129】比較例7

実施例23でインク受容層のDL- $\alpha$ -リボ糖を抜いた以外は実施例23と同様にして比較例7のインクジェット用記録材料を得、実施例1と同様にして評価した。結果を表2に示す。

【0130】比較例8

実施例1でインク受容層のフェノールスルホン酸亜鉛と\*

<インク受容層組成>

気相法シリカ

(平均一次粒径7nm、BET法による比表面積300m<sup>2</sup>/g)

ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー

(第一工業製薬(株)製、50-4DC002P、分子量9000)

ほう酸

ポリビニルアルコール

(ケン化度88%、平均重合度3500)

マルトース

5, 6-ジヒドロ-(4H)-1, 3-チアジン-2-チオール

【0133】

※20※【表1】

	耐光性			インク吸収性	インク受容層 ひび割れ
	C	M	Y		
実施例1	◎	◎	○	○	○
実施例2	○	○	○	○	○
実施例3	○	○	○	○	○
実施例4	◎	◎	○	○	○
実施例5	○	○	○	○	○
実施例6	○	○	○	○	○
実施例7	◎	◎	◎	○	○
実施例8	○	○	○	○	○
実施例9	○	○	○	○	○
実施例10	○	◎	○	○	○
実施例11	○	○	○	○	○
実施例12	○	○	○	○	○
実施例13	◎	◎	○	○	○
実施例14	○	○	○	○	○
実施例15	○	◎	○	○	○
実施例16	○	○	○	○	○
実施例17	◎	◎	○	○	○

【0134】

★★【表2】

	耐光性			インク吸収性	インク受容層 ひび割れ
	C	M	Y		
実施例18	○	○	△	○	○

\* N-メチルチオウレアを抜いた以外は実施例1と同様にして比較例8のインクジェット用記録材料を得、実施例1と同様にして評価した。結果を表2に示す。

【0131】比較例9

実施例1でインク受容層の配合を下記のように代えた以外は実施例1と同様にして比較例9のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表2に示す。

【0132】

27					28
実施例19	○	○	△	○	○
実施例20	△	○	△	○	○
実施例21	△	○	○	○	○
実施例22	△	△	○	○	○
実施例23	△	△	○	○	○
実施例24	○	○	○	△	○
実施例25	◎	◎	○	△	○
比較例1	△	×	×	○	△
比較例2	△	×	×	△	△
比較例3	×	△	×	△	△
比較例4	×	△	×	△	○
比較例5	×	×	△	△	○
比較例6	×	×	△	△	△
比較例7	×	×	△	△	△
比較例8	×	×	×	△	△
比較例9	×	△	△	△	△

【0135】結果：本発明のインク受容層に化合物（A）、及び化合物（B）～（G）の1種を含んだ実施例1～6のインクジェット用記録材料は、耐光性に優れ、インク吸収性、インク受容層ひび割れも良好な結果であった。化合物（A）、（C）及び（E）の3種を含有した実施例7は耐光性は更に優れていた。化合物（B）、及び化合物（C）～（G）の1種を含んだ実施例8～12のインクジェット用記録材料は、耐光性に優れ、インク吸収性、インク受容層ひび割れも良好な結果であった。化合物（B）、（C）及び（E）の3種を含有した実施例13は耐光性は更に優れていた。化合物（C）、及び化合物（D）～（G）の1種を含んだ実施例14～16のインクジェット用記録材料は、耐光性に優れ、インク吸収性、インク受容層ひび割れも良好な結果であった。化合物（C）、（D）及び（E）の3種を含有した実施例17は耐光性は更に優れていた。化合物（D）、及び化合物（E）～（G）の1種を含んだ実施例18～20のインクジェット用記録材料は、耐光性、インク吸収性、及びインク受容層ひび割れも良好な結果であった。化合物（E）、及び（F）または（G）の1種を含有した実施例21、22は耐光性、インク吸収性及びひび割れは良好であった。化合物（F）と（G）を含有した実施例23は耐光性、インク吸収性、ひび割れが良好であった。実施例8でインク受容層の化合物（B）と（C）を抜いて塗設した後、化合物（B）と（C）を含有した保護層を設けた実施例24は、実施例8よりもインク吸収性がやや劣ったが耐光性は実施例8同様に良好であった。インク受容層が水膨潤性で実施例

1同様に化合物（A）及び（B）を含有させた実施例25はインク吸収性がやや低下したが、実施例1同様に優れた耐光性を示した。

【0136】比較例1は、実施例1のインク受容層で化合物（A）のみ含有した場合であるが、M、Yの耐光性が大幅に劣り、ひび割れも低下した。比較例2は実施例1で化合物（B）のみ含有した場合であるが、M、Yの耐光性が大幅に劣り、実使用不可であり、インク吸収性、ひび割れが低下した。比較例3は実施例8で化合物（C）のみ含有した場合であるが、C、Yの耐光性が大幅に劣り、実使用で問題であり、インク吸収性が低下した。比較例4は、実施例14でインク受容層に化合物（D）のみ含有した場合であるが、C、Yの耐光性が大幅に劣り、実使用不可で、インク吸収性も低下した。比較例5は、実施例18のインク受容層に化合物（E）のみ含有した場合であるが、C、Mの耐光性が大幅に劣り、実使用不可で、インク吸収性も低下した。比較例6は、実施例21のインク受容層に化合物（F）のみ含有した場合であるが、C、Yの耐光性が大幅に劣り、実使用で問題であり、インク吸収性、ひび割れも低下した。比較例7は、実施例23のインク受容層に化合物（G）のみ含有した場合であるが、C、Mの耐光性が大幅に劣り、実使用で問題であり、インク吸収性、ひび割れも低下した。比較例8は実施例1のインク受容層から化合物（A）、及び（B）を抜いた場合であるが、C、M、Yの耐光性が大幅に劣り、実使用不可で、インク吸収性、ひび割れも低下した。比較例9は化合物（C）と（G）を含有した場合であるが、各々の化合物単独を含有した

30

40

50

比較例3と7の結果より推定可能な結果であり、特にCの耐光性が悪かった。

【0137】

\*【発明の効果】本発明によれば、耐光性に優れ、インク吸収性が良好でインク受容層のひび割れの問題の無いインクジェット用記録材料が得られた。

#### 【手続補正書】

【提出日】平成13年11月14日（2001.11.14）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

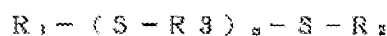
【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上にインク受容層が塗設されてなるインクジェット用記録材料において、前記記録材料が、(E)下記一般式(2)で表されるチオエーテル系化合物の少なくとも1種と、(A)水溶性多価金属塩、(B)チオウレア系化合物、(C)糖類、(D)ピリジン系化合物、(F)ジスルフィド系化合物、及び(G)チアジン系化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とするインクジェット用記録材料。

【化1】

一般式(2)



〔一般式(2)において、 $R_1$ 及び $R_2$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、芳香族基を表し、 $R_1$ と $R_2$ は同一でも異なってもよく、結合して環を形成してもよい。また $R_1$ と $R_2$ の少なくとも一方は、アミノ基、アミド基、アンモニウム基、ヒドロキシ基、スルホ基、カルボキシ基、アミノカルボニル基またはアミノスルホニル基等の親水基で置換されたアルキル基である。 $R_3$ は置換されてもよく、場合によっては酸素原子を有するアルキレン基を表す。 $m$ は0~10の正数を表し、 $m$ が1以上の場合 $R_1$ に結合する少なくとも1つの硫黄原子はスルホニル基であってもよい。〕

【請求項2】 前記支持体が、原紙の両面をポリオレフィン樹脂で被覆された支持体である請求項1に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項3】 前記インク受容層が、一次粒子の平均粒径が5~50nmである気相法シリカを含有することを特徴とする請求項1または2に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項4】 前記インク受容層が、カチオン性化合物を含有することを特徴とする請求項1~3の何れか1項

に記載のインクジェット用記録材料。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の詳細な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インク受容層を有するインクジェット用記録材料に関し、更に詳しくは、印字部分の耐光性に優れ、高いインク吸収性を備えたインクジェット用記録材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式に使用される記録材料として、通常の紙やインクジェット記録用紙と称される支持体上にインク溶媒に対して膨潤性の有るバインダーからなる膨潤型インク受容層や非晶質シリカ等の顔料とポリビニルアルコール等の水溶性バインダーからなる空隙型インク受容層を設けてなる記録材料が知られている。

【0003】例えば、特開昭56-80489号、特開平5-286228号、特公平6-427号公報等には膨潤型の記録材料の開示がなされ、特開昭55-51583号、同56-157号、同57-107879号、同57-107880号、同59-230787号、同62-160277号、同62-184879号、同62-183382号、及び同64-11877号公報等の開示のごとく、シリカ等の含珪素顔料を水系バインダーと共に紙支持体に塗布して得られる空隙型の記録材料が提案されている。

【0004】また、特公平3-56552号、特開平2-188287号、同平10-81064号、同平10-119423号、同平10-175365号、同10-203006号、同平10-217601号、同平11-20300号、同平11-20306号、同平11-34481号公報等公報には、気相法による合成シリカ微粒子（以降、気相法シリカと称す）を用いた記録材料が開示されている。気相法シリカは、一次粒子の平均粒径が数nm~数十nmの超微粒子であり、高い光沢と高いインク吸収性が得られるという特徴がある。

【0005】しかしながらインクの吸収性は良好であるが印字部分の耐水性が低く、水に濡れた場合にはインクが滲み出してしまふ欠点があった。

【0006】インク中の色素を固定させるのに特開昭5



3-49113号、同昭63-224998号、同昭63-307979号公報等には、カチオン性ポリマーをインク受容層に添加する事が提案されているが、これらカチオン性の媒染剤は染料の耐光性を低下させる欠点を有していた。

【0007】特開昭55-53591号、特開昭60-67190号、特開平11-321090号公報には水溶性金属塩を支持体表面に保持することで保存性を改良する提案がなされているが十分な耐光性が得られなかった。

【0008】特開昭61-163886号、特開平7-314883号公報にはチオウレア系化合物を含有させることで保存性を改良する提案がなされたが十分な耐光性が得られなかった。

【0009】特開平7-276790号、特開平8-108617号公報には糖類を含有させる提案がなされたが耐光性への効果は不十分であった。

【0010】特開平1-115677号公報にはチオエーテル系化合物が、特開平8-238839号公報にはピリジン系化合物の使用が記載されているが、単独では耐光性への効果は十分ではない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、特に印字部分の耐光性が良好でインク吸収性及び光沢が高いインクジェット用記録材料を提供することにある。

【0012】

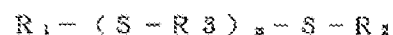
【課題を解決するための手段】本発明者らは、インク側からの耐光性改良はインクの安定性やノズルの詰まり等の制限が多いのでインクジェット用記録材料からの改良を検討した。耐光性に効果の有る化合物を選択したが、単独では効果が少ないので組み合わせを種々検討した結果、特定の化合物を組み合わせることで化合物単独使用の結果からは予想の出来ない優れた耐光性が得られることを見出した。即ち、本発明の目的は以下の手段によって達成された。

【0013】(1)支持体上にインク受容層が塗設されてなるインクジェット用記録材料において、前記記録材料が、(E)下記一般式(2)で表されるチオエーテル系化合物の少なくとも1種と、(A)水溶性多価金属塩、(B)チオウレア系化合物、(C)糖類、(D)ピリジン系化合物、(F)ジスルフィド系化合物、及び(G)チアジン系化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とするインクジェット用記録材料。

【0014】

【化2】

一般式(2)



〔一般式(2)において、 $R_1$ 及び $R_2$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、芳香族基を表し、 $R_1$ と $R_2$ は同一でも異なってもよく、結合して環を形成してもよい。また $R_1$ と $R_2$ の少なくとも一方は、アミノ基、アミド基、アンモニウム基、ヒドロキシ基、スルホ基、カルボキシ基、アミノカルボニル基またはアミノスルホニル基等の親水基で置換されたアルキル基である。 $R_3$ は置換されてもよく、場合によっては酸素原子を有するアルキレン基を表す。 $m$ は0~10の正数を表し、 $m$ が1以上の場合 $R_3$ に結合する少なくとも1つの硫黄原子はスルホニル基であってもよい。〕

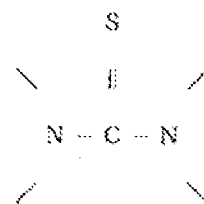
【0015】(2)前記化合物(E)のチオエーテル系化合物が、3,6-ジチオ-1,8-オクタジオール、ビス〔2-(2-ヒドロキシエチルチオ)エチル〕スルホン、3,6,9-トリチオ-1,11-ウンデカンジオール、4-(メチルチオ)フェノール、2-(フェニルチオ)エタノールの少なくとも1種であるインクジェット用記録材料。

【0016】(3)前記化合物(B)のチオウレア系化合物が下記一般式(1)で表される構造を分子中に1個以上有する化合物の少なくとも1種であるインクジェット用記録材料。

【0017】

【化3】

一般式(1)



【0018】(4)前記化合物(F)のジスルフィド系化合物が下記一般式(3)で表される化合物の少なくとも1種であるインクジェット用記録材料。

【0019】

【化4】

## 一般式(8)



【0020】[一般式(3)において、 $R_1$ 及び $R_2$ はそれぞれ、ジスルフィドの硫黄原子に結合している炭素原子または窒素原子を含む有機基である。この有機基は、ジスルフィドの硫黄原子に結合している炭素原子または窒素原子と共に置換もしくは未置換の脂肪族基、置換もしくは未置換の芳香族基、あるいは置換もしくは未置換の複素環基を形成したものであっても、ジスルフィドの硫黄原子に結合している炭素原子または窒素原子に置換もしくは未置換の脂肪族基、芳香族基、複素環基またはアミノ基、ならびにイミノ基、酸素原子、黄原子等が結合した有機基であってもよい。また $R_1$ と $R_2$ は同一でも異なってもよく、結合して環を形成してもよい。また $R_1$ と $R_2$ の上記した置換基は、アルキル基、アリール基、複素環基、アミノ基、アミド基、イミノ基、アンモニウム基、ヒドロキシ基、スルホ基、カルボキシ基、アミノカルボニル基またはアミノスルホニル基、ハロゲン原子等の置換基である。]

【0021】(5)前記化合物(G)のチアジン系化合物がメルカプトチアジン系化合物の少なくとも1種であるインクジェット用記録材料。

【0022】(6)前記化合物(A)の水溶性多価金属塩が、ニッケル、亜鉛、コバルトの少なくとも1種の塩であるインクジェット用記録材料。

【0023】(7)前記化合物(B)のチオウレア系化合物が、チオウレア、N-メチルチオウレア、N-アセチルチオウレア、1,3-ジフェニルチオウレア、テトラメチルチオウレア、グアニルチオウレア、4-メチルチオセミカルバジド、1,3-ビス(ヒドロキシメチル)-2(3H)ベンズイミダゾールチオン、6-ヒドロキシ-1-フェニル-3,4-ジヒドロピリミジン-2(1H)-チオン、1-アリル-2-チオウレア、1,3-ジメチル-2-チオウレア、1,3-ジエチル-2-チオウレア、エチレンチオウレア、トリメチルチオウレアの少なくとも1種であるインクジェット用記録材料。

【0024】(8)前記化合物(C)の糖類が、還元糖類の少なくとも1種であるインクジェット用記録材料。

【0025】(9)前記化合物(D)のピリジン系化合物が、4-アミノメチルピリジン、4-クロロピリジン塩酸塩、4-ヒドロキシピリジン、4-シアノピリジン、3-シアノピリジン、2,2'-ビピリジン、イソニコチン酸アミド、イソニコチン酸メチルの少なくとも1種であるインクジェット用記録材料。

【0026】(10)前記化合物(F)のジスルフィド系化合物が、DL- $\alpha$ -リボ酸、4,4'-ジチオジモ

ルフォリン、4,4'-ジチオジブタン酸の少なくとも1種であるインクジェット用記録材料。

【0027】(11)前記化合物(G)のチアジン系化合物が、5,6-ジヒドロ(4H)-1,3-チアジン-2-チオール、3-ベンジル-1,3-チアジナン-2-チオン、3-メチル-1,3-チアジナン-2-チオン、5,6-ジヒドロ-2-メチルチオ-4H-1,3-チアジン、3-カルボキシメチル-6,6-ジメチル-4-オキソ-1,3-チアジナン-2-チオンの少なくとも1種であるインクジェット用記録材料。

【0028】(12)前記支持体が、原紙の両面をポリオレフィン樹脂で被覆された支持体であるインクジェット用記録材料。

【0029】(13)前記インク受容層が、一次粒子の平均粒径が5~50nmである気相法シリカを含有することを特徴とするインクジェット用記録材料。

【0030】(14)前記インク受容層が、カチオン性化合物を含有することを特徴とするインクジェット用記録材料。

## 【0031】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いられる支持体としては、非水性であるポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート等のフィルム、樹脂被覆紙等、吸水性である上質紙、アート紙、コート紙、キャスト塗被紙等が用いられる。これらの支持体の厚みは、約50~250 $\mu$ m程度のものが好ましい。表面光沢性やしわ防止からは非吸水性支持体が好ましい。

【0032】特に好ましい支持体はポリオレフィン樹脂被覆紙支持体(以降、樹脂被覆紙と称す)である。樹脂被覆紙の含水率は特に限定しないが、カール性より好ましくは5.0~9.0%の範囲であり、より好ましくは6.0~9.0%の範囲である。

【0033】樹脂被覆紙を構成する原紙は、特に制限はなく、一般に用いられている紙が使用できるが、より好ましくは例えば写真用支持体に用いられているような平滑な原紙が好ましい。原紙を構成するパルプとしては天然パルプ、再生パルプ、合成パルプ等を1種もしくは2種以上混合して用いられる。この原紙には一般に製紙で用いられているサイズ剤、紙力増強剤、填料、帯電防止剤、蛍光増白剤、染料等の添加剤が配合される。

【0034】さらに、表面サイズ剤、表面紙力剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、染料、アンカー剤等が表面塗布されていてもよい。

【0035】また、原紙の厚みに関しては特に制限はないが、紙を抄造中または抄造後カレンダー等にて圧力を印加して圧縮するなどした表面平滑性の良いものが好ましく、その坪量は30~250g/m<sup>2</sup>が好ましい。

【0036】原紙を被覆するポリオレフィン樹脂としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリブ

ロピレン、ポリブテン、ポリペンテンなどのオレフィンのホモポリマーまたはエチレン-プロピレン共重合体などのオレフィンの2つ以上からなる共重合体及びこれらの混合物であり、各種の密度、溶融粘度指数（メルトインデックス）のものを単独にあるいはそれらを混合して使用できる。

【0037】また、樹脂被覆紙の樹脂中には、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウムなどの白色顔料、ステアリン酸アミド、アラキジン酸アミドなどの脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩、イルガノックス1010、イルガノックス1076などの酸化防止剤、コバルトブルー、群青、セシリアンブルー、フタロシアニンブルーなどのブルーの顔料や染料、コバルトバイオレット、ファストバイオレット、マンガン紫などのマゼンタの顔料や染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤などの各種の添加剤を適宜組み合わせるが好ましい。

【0038】樹脂被覆紙の主な製造方法としては、走行する原紙上にポリオレフィン樹脂を加熱溶融した状態で流延する、いわゆる押出コーティング法により製造され、その表面が樹脂により被覆される。また、樹脂を原紙に被覆する前に、原紙にコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことが好ましい。基本的には裏面に樹脂を被覆する必要はないが、カール防止の点から樹脂被覆したほうが好ましい。裏面は通常無光沢面であり、表面あるいは必要に応じて表裏両面にもコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことができる。また、樹脂被覆層の厚みとしては特に制限はないが、一般に5～50 $\mu\text{m}$ の厚みに表面または表裏両面にコーティングされる。

【0039】本発明におけるポリオレフィン樹脂被覆紙支持体には、筆記性、帯電防止性、カール防止性などのために、本発明の効果を低下させない範囲で各種の裏塗り層を塗設したのもも本発明に含める。裏塗り層は、好ましくはバインダー主体であり、塗設量は固形分で100～500 $\text{mg}/\text{m}^2$ が好ましい。裏塗り層には親水性バインダー、ラテックス、有機顔料、無機顔料、無機帯電防止剤、有機帯電防止剤、硬化剤、界面活性剤などを適宜組み合わせるが好ましい。

【0040】本発明では、理由は不明であるがインクジェット用記録材料を構成する少なくとも1層、好ましくはインク受容層に特定の化合物を組み合わせることで化合物単独で使用了結果からは予想の出来ない優れた耐光性が得られる。特定化合物の組み合わせによりインク色剤の酸化等による劣化に対する防止活性が高まるためと予想される。

【0041】本発明では、化合物(A)の少なくとも1種と化合物(B)～(G)の2種以上、化合物(B)の少なくとも1種と化合物(C)～(G)の2種以上、化

合物(C)の少なくとも1種と化合物(D)～(G)の2種以上、化合物(D)の少なくとも1種と化合物

(E)～(G)の2種以上、化合物(E)、(F)及び(G)の化合物を含有させるほうが好ましい。尚、化合物(A)～(G)の各々に属する化合物の内から2種類以上の化合物を含有させても良い。

【0042】化合物(E)のチオエーテル系化合物としては、好ましくは前記一般式(2)で表される化合物であり、特に3,6-ジチオ-1,8-オクタジオール、ビス[2-(2-ヒドロキシエチルチオ)エチル]スルホン、3,6,9-トリチオ-1,11-ウンデカンジオール、4-(メチルチオ)フェノール、2-(フェニルチオ)エタノールが好ましい。

【0043】本発明の化合物(E)の化合物の含有量は一般的には各々がインク受容層の0.5～50重量%である。好ましくは1～40重量%である。50重量%より多いとインク受容層塗布液が増粘するので好ましくない。0.5重量%より少ないと耐光性改良効果が得られにくい。

【0044】本発明の化合物(A)の水溶性多価金属塩としては、例えば、カルシウム、バリウム、マンガン、銅、コバルト、ニッケル、アルミニウム、鉄、亜鉛、ジルコニウム、クロム、マグネシウム、タングステン、モリブデンから選ばれる金属の水溶性塩が挙げられる。具体的には例えば、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、ギ酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸バリウム、硫酸バリウム、リン酸バリウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、ギ酸マンガン二水和物、硫酸マンガンアンモニウム六水和物、塩化第二銅、塩化アンモニウム銅(II)二水和物、硫酸銅、塩化コバルト、チオシアン酸コバルト、硫酸二アンモニウムコバルト(II)六水和物、硫酸コバルト、硫酸ニッケル六水和物、塩化ニッケル六水和物、酢酸ニッケル四水和物、硫酸ニッケルアンモニウム六水和物、アミド硫酸ニッケル四水和物、フェノールスルホン酸ニッケル、p-トルエンスルホン酸ニッケル、硫酸アルミニウム、亜硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物、臭化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、臭化亜鉛、p-トルエンスルホン酸亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛六水和物、硫酸亜鉛、フェノールスルホン酸亜鉛、酢酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、塩化酸化ジルコニウム八水和物、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、酢酸クロム、硫酸クロム、硫酸マグネシウム、クエン酸マグネシウム九水和物、りんタングステン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムタングステン、12タングストリ酸n水和物、12タングストリ酸26水和物、塩化モリブデン、12モリブドリン酸水和物等が挙げられる。耐光性改良の効果からは好ましくはニッケル、亜鉛、コバルトの水溶性金属塩である。

【0045】本発明の化合物(B)のチオウレア系化合物としては、好ましくは前記一般式(1)の構造を分子中に1個以上有する化合物であり、チオウレア、N-メチルチオウレア、N-アセチルチオウレア、1,3-ジフェニルチオウレア、テトラメチルチオウレア、グアニルチオウレア、4-メチルチオセミカルバジド、1,3-ビス(ヒドロキシメチル)-2-(3H)ベンズイミダゾールチオン、6-ヒドロキシ-1-フェニル-3,4-ジヒドロピリミジン-2-(1H)-チオン、1-アリル-2-チオウレア、1,3-ジメチル-2-チオウレア、1,3-ジエチル-2-チオウレア、エチレンチオウレア、トリメチルチオウレア、1-カルボキシメチル-2-チオヒダントイン、チオセミカルバジド等が挙げられる。

【0046】本発明の化合物(A)、(B)の含有量は、特に限定されないが、一般的にはインク受容層の0.5~50重量%、好ましくは1~40重量%である。50重量%より多くするとインク受容層塗布液が増粘し、塗布層にひび割れが発生しやすいので好ましくない。0.5重量%より少ないと耐光性改良効果が得にくい。

【0047】本発明の化合物(C)の糖類としては、例えば、D-グルコース、D-リボース、マルトース、セロビオース、メリビオース、ゲンチオビオース、D-グルコサミン、D-キシロース、D-ガラクトース、ラクトース、ビシアノース、ツラノース、ゲンチアノース、ルチノース、L-キシロース、L-ソルボース、D-マニトール、トレハロース、D-フルクトース、スクロース、ラフィノース、スタキオース等の単糖類、少糖類が挙げられる。少糖類はオリゴ糖とも呼ばれ、二糖から十五糖までの重合度の糖質を言う。耐光性改良の効果からより好ましくはD-グルコース、ラクトース、D-リボース、マルトース、トレハロース等の還元基を有する還元糖が選択される。

【0048】化合物(C)の含有量は、一般的にはインク受容層の0.5~60重量%である。好ましくは1~30重量%である。60重量%より多いと、インク吸収性が低下し、0.5重量%より少ないと耐光性改良効果が得られにくい。

【0049】本発明の化合物(D)のピリジン系化合物としては、4-アミノメチルピリジン、4-クロロピリジン塩酸塩、4-ヒドロキシピリジン、4-シアノピリジン、3-シアノピリジン、2,2'-ビピリジン、イソニコチン酸アミド、イソニコチン酸メチル、3-ヒドロキシピリジン、3,4-ジヒドロキシピリジン、3-ビペリジノピリジン、3-アミノメチルピリジン、2,4-ジシアノピリジン、2,4-ジヒドロキシピリジン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン等が挙げられる。好ましくは4-アミノメチルピリジン、4-クロロピリジン塩酸塩、4-ヒドロキシピリジン、4-シアノ

ノピリジン、3-シアノピリジン、2,2'-ビピリジン、イソニコチン酸アミド、イソニコチン酸メチルである。

【0050】化合物(F)のジスルフィド系化合物としては、好ましくは前記一般式(3)で表される化合物であり、特にDL- $\alpha$ -リボ酸、4,4'-ジチオジモルフォリン、4,4'-ジチオジブタン酸が好ましい。

【0051】化合物(G)のチアジン系化合物としては、好ましくはメルカプトチアジン系化合物であり、特に5,6-ジヒドロ-4H-1,3-チアジン-2-チオール、3-ベンジル-1,3-チアジナン-2-チオン、3-メチル-1,3-チアジナン-2-チオン、5,6-ジヒドロ-2-メチルチオ-4H-1,3-チアジン、3-カルボキシメチル-6,6-ジメチル-4-オキソ-1,3-チアジナン-2-チオンが好ましい。

【0052】本発明の化合物(D)、(F)及び(G)の化合物の含有量は一般的には各々がインク受容層の0.5~50重量%である。好ましくは1~40重量%である。50重量%より多いとインク受容層塗布液が増粘するので好ましくない。0.5重量%より少ないと耐光性改良効果が得られにくい。

【0053】本発明の化合物(A)~(G)相互のインク受容層への含有量の比は特に限定されないが、最大量の化合物が概略最少量の化合物の100倍以内である。

【0054】本発明では、インク受容層を2層以上に分けて塗布しても良いし、化合物(A)~(G)を含有しないインク受容層を設けた後で化合物(A)~(G)の水性液を塗布か含浸させても良いし、保護層に含有させても良い。特に、インク受容層の塗布液を増粘させる化合物の場合は、インク受容層に入れないで別に塗布するほうが好ましい。

【0055】本発明では、化合物(A)~(G)の中から選択された、少なくとも(E)を含む2種以上の化合物をインクジェット用記録材料を構成する別々の層に分けて含有させることも可能であり、記録材料として、各化合物が印字されたインク色剤に接触しているほうが耐光性の効果からは好ましい。

【0056】本発明ではインク受容層の耐水性、耐溶剤性、耐擦過傷、耐ブロッキング、光沢性、平滑性等を付与させる目的でインク受容層上に親水性バインダーやラテックス等の各種バインダーやシリカ、カオリン、二酸化チタン、炭酸カルシウム等の各種顔料を含有した保護層を設けることも可能である。その場合には、保護層のみかインク受容層と保護層に本発明の化合物(A)~(G)を含有させても良い。個々の化合物の好ましい含有量は保護層の塗布量にもよるが一般的には保護層の0.5~60重量%である。

【0057】本発明において、支持体に塗設されるインク受容層には、親水性ポリマー、適時無機顔料、カチオ

ン性ポリマー、硬脂剤等を含有する膨潤型インク受容層と、親水性ポリマー、無機微粒子、適時無機顔料、架橋剤、カチオン性ポリマー等を含有する空隙型インク受容層が有る。インク受容層の塗布液は、支持体上に数十〜数百 $\mu\text{m}$ の厚みの塗布層が形成されるように塗布され、次いで乾燥される。

【0058】本発明において、膨潤型インク受容層の場合に使用する親水性ポリマーは、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジニウムハライド、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸ソーダ、澱粉、カルボキシ澱粉、カチオン澱粉、ジアルデヒド澱粉、カゼイン、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、スチレン-無水マレイン酸共重合体やそれらの変性物等が挙げられる。

【0059】本発明において、空隙型インク受容層の場合に含有される無機微粒子としては、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成シリカ、アルミナ、アルミナ水和物、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。

【0060】高い印字濃度、鮮明な画像、安い製造コストの点では合成シリカ、アルミナやアルミナ水和物が選択され、中でも気相法シリカが好ましい。

【0061】無機微粒子は、インク受容層の全固形分に対して、50重量%以上、好ましくは60重量%以上、より好ましくは70重量%以上含有するものである。90重量%より多くなるとインク受容層の強度が低下し、製造工程、加工工程で粉体が飛散する問題が発生する他、印字品を扱う場合に傷が発生しやすい。

【0062】合成シリカには、湿式法によるものと気相法によるものがある。通常シリカ微粒子といえば湿式法シリカを指す場合が多い。湿式法シリカとしては、①ケイ酸ナトリウムの酸などによる複分解やイオン交換樹脂層を通して得られるシリカゾル、または②このシリカゾルを加熱熟成して得られるコロイダルシリカ、③シリカゾルをゲル化させ、その生成条件を変えることによって数 $\mu\text{m}$ から10 $\mu\text{m}$ 位の一次粒子がシロキサン結合をした三次元的な二次粒子となったシリカゲル、更には④シリカゾル、ケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム等を加熱生成させて得られるもののようなケイ酸を主体とする合成ケイ酸化合物等がある。

【0063】本発明に用いられる気相法シリカは、湿式法に対して乾式法とも呼ばれ、一般的には火炎加水分解法によって作られる。具体的には四塩化ケイ素を水素及び酸素と共に燃焼して作る方法が一般的に知られているが、四塩化ケイ素の代わりにメチルトリクロロシランやトリクロロシラン等のシラン類も、単独または四塩化ケイ素と混合した状態で使用することができる。気相法シ

リカは、日本アエロジル(株)からアエロジル、トクヤマ(株)からQSタイプとして市販されており入手することができる。

【0064】本発明に用いられる気相法シリカの一次粒子の平均粒径は、5〜50nmが好ましく、より高い光沢を得るためには、5〜15nmのものを用いるのが好ましい。

【0065】本発明において、インク受容層に含有させる無機微粒子の量は、10〜30g/m<sup>2</sup>が好ましく、13〜30g/m<sup>2</sup>の範囲がより好ましい。含有量が上記範囲より多くなるとひび割れが生じやすくなり、また少なくなるとインク吸収性が低くなる。無機微粒子を含有するインク受容層は、皮膜としての特性を維持するためにバインダーを有していることが好ましい。このバインダーとしては、公知の各種バインダーを用いることができるが、透明性が高くインクのより高い浸透性が得られる親水性バインダーが好ましく用いられる。親水性バインダーの使用に当たっては、親水性バインダーがインクの初期の浸透時に膨潤して空隙を塞いでしまわないことが重要であり、この観点から比較的室温付近で膨潤性の低い親水性バインダーが好ましく用いられる。特に好ましい親水性バインダーは完全または部分ケン化のポリビニルアルコールまたはカチオン変性ポリビニルアルコールである。

【0066】ポリビニルアルコールの中でも特に好ましいのは、ケン化度が80%以上の部分または完全ケン化したものである。平均重合度500〜5000のポリビニルアルコールが好ましい。

【0067】また、カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば特開昭61-10483号に記載されているような、第1〜3級アミノ基や第4級アンモニウム基をポリビニルアルコールの主鎖あるいは側鎖中に有するポリビニルアルコールである。

【0068】また、他の親水性バインダーも併用することができるが、ポリビニルアルコールに対して20重量%以下であることが好ましい。無機微粒子と共に用いられる親水性バインダーの量は、無機微粒子に対して、35重量%以下が好ましく、10〜30重量%がより好ましい。高いインク吸収性を得るためには、無機微粒子に対するバインダーの含有比率を低くする方が好ましいが、ひび割れや折れ割れが更に発生しやすくなる。

【0069】本発明において好ましくは、耐水性を向上させるためにカチオンポリマーを含有させる。カチオンポリマーとしては、ポリエチレンイミン、ポリジアリルアミン、ポリアリルアミン、特開昭59-20696号、同59-33176号、同59-33177号、同59-155088号、同60-11389号、同60-49990号、同60-83882号、同60-109894号、同62-198493号、同63-49478号、同63-115780号、同63-28068

1号、特開平1-40371号、同6-234268号、同7-125411号、同10-193776号公報等に記載された1-3級アミノ基、4級アンモニウム塩基を有するポリマーが好ましく用いられる。これらのカチオンポリマーの分子量は、5,000以上が好ましく、更に5,000~10万程度が好ましい。

【0070】これらのカチオンポリマーの使用量はインク受容層に対して1~10重量%、好ましくは2~5重量%である。

【0071】本発明において好ましくは、インク受容層に皮膜の脆弱性を改良するために各種油滴を含有することができる。そのような油滴としては室温における水に対する溶解性が0.01重量%以下の疎水性高沸点有機溶媒（例えば、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート、シリコンオイル等）や重合体粒子（例えば、スチレン、ブチルアクリレート、ジビニルベンゼン、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等の重合性モノマーを一種以上重合させた粒子）を含有させることができる。そのような油滴は好ましくは親水性バインダーに対して10~50重量%の範囲で用いることができる。

【0072】本発明において、インク受容層には、親水性バインダーと共に硬膜剤を含有するのが好ましい。硬膜剤の具体的な例としては、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドの如きアルデヒド系化合物、ジアセチル、クロルペンタンジオンの如きケトン化合物、ビス（2-クロロエチル尿素）-2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン、米国特許第3,288,775号記載の如き反応性のハロゲンを有する化合物、ジビニルスルホン、米国特許第3,635,718号記載の如き反応性のオレフィンを持つ化合物、米国特許第2,732,316号記載の如きN-メチロール化合物、米国特許第3,103,437号記載の如きイソシアナート類、米国特許第3,017,280号、同2,983,611号記載の如きアジリジン化合物類、米国特許第3,100,704号記載の如きカルボジミド系化合物類、米国特許第3,091,537号記載の如きエポキシ化合物、ムコクロル酸の如きハロゲンカルボキシアルデヒド類、ジヒドロキシジオキサンの如きジオキサン誘導体、クロム明ばん、硫酸ジルコニウム、ほう酸及びほう酸塩の如き無機硬膜剤等があり、これらを1種または2種以上組み合わせて用いることができる。これらの中でも、特にほう酸あるいはほう酸塩が好ましい。硬膜剤の添加量はインク受容層を構成する親水性バインダーに対して、0.1~40重量%gが好ましく、より好ましくは0.5~30重量%である。 \*

【0073】本発明において、インク受容層には、更に、界面活性剤、硬膜剤の他に着色染料、着色顔料、インク染料の定着剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料の分散剤、消泡剤、レベリング剤、防曇剤、蛍光増白剤、粘度安定剤、pH調節剤などの公知の各種添加剤を添加することもできる。

【0074】本発明において、下引き層、裏塗り層及びインク受容層の塗布方法は、特に限定されず、公知の塗布方法を用いることができる。例えば、スライドビード方式、カーテン方式、エクストルージョン方式、エアナイフ方式、ロールコーティング方式、ケッドバーコーティング方式、バーコター方式、ディップ方式等がある。

【0075】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明の内容は実施例に限られるものではない。尚、実施例中の部、及び%は重量部、及び重量%を示す。

【0076】実施例1

<ポリオレフィン樹脂被覆紙支持体の作製>広葉樹晒クラフトパルプ（LBKP）と針葉樹晒サルファイトパルプ（NBSP）の1:1混合物をカナディアンスタンダードフリーネスで300m<sup>1</sup>になるまで叩解し、パルプスラリーを調製した。これにサイズ剤としてアルキルケテンダイマーを対パルプ0.5重量%、強度剤としてポリアクリルアミドを対パルプ1.0重量%、カチオン化澱粉を対パルプ2.0重量%、ポリアミドエビクロロヒドリン樹脂を対パルプ0.5重量%添加し、水で希釈して1%スラリーとした。このスラリーを長綱抄紙機で坪量120g/m<sup>2</sup>になるように抄造し、乾燥調湿してポリオレフィン樹脂被覆紙の原紙とした。抄造した原紙に、密度0.918g/cm<sup>3</sup>の低密度ポリエチレン100重量%の樹脂に対して、10重量%のアナターゼ型チタンを均一に分散したポリエチレン樹脂組成物を320℃で溶融し、200m/分で厚さ35μmになるように押出コーティングし、微細面加工されたクーリングロールを用いて押出被覆した。もう一方の面には密度0.962g/cm<sup>3</sup>の高密度ポリエチレン樹脂70重量部と密度0.918の低密度ポリエチレン樹脂30重量部のブレンド樹脂組成物を同様に320℃で溶融し、厚さ30μmになるように押出コーティングし、粗面加工されたクーリングロールを用いて押出被覆した。

【0077】上記ポリオレフィン樹脂被覆紙表面に高周波コロナ放電処理を施した後、下記組成の下引き層をゼラチンが50mg/m<sup>2</sup>となるように塗布乾燥して支持体を作成した。尚、部とは、重量部を表す。

【0078】

<下引き層>

石灰処理ゼラチン

100部

スルフォコハク酸-2-エチルヘキシルエステル塩

2部

クロム明ばん

10部

【0079】上記支持体下記組成のインク受容層塗布液をスライド塗布装置で塗布し乾燥した。下記に示すインク受容層塗布液は、気相法シリカが9重量%の固形分濃度になるように調製した。この塗布液を気相法シリカ\*

<インク受容層組成>

気相法シリカ	100部
(平均一次粒径7nm、BET法による比表面積300m <sup>2</sup> /g)	
ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー	4部
(第一工業製薬(株)製、SHR-APC902P、分子量9000)	
ほう酸	3部
ポリビニルアルコール	20部
(ケン化度88%、平均重合度3500)	
フェノールスルホン酸亜鉛	3部
N-メチルチオウレア	5部

【0081】上記のようにして作製された記録材料の耐光性、インク吸収性、及びインク受容層ひび割れを下記の方法で評価した。その結果を表1に示す。

【0082】<耐光性>20℃、65%RHの条件でヒューレットパッカード社製インクジェットプリンターのデザインジェット970Cx1でイエロー(Y)、マゼンタ(M)、シアン(C)の印字を行って試料とした。蛍光灯(1800ルクス)で200時間照射し、未処理と比較しての色素残存率で評価した。

◎：残存率80%以上で殆ど退色しなかった。

○：残存率70%以上80%未満でやや退色した。

△：残存率50%以上70%未満で退色した。

×：残存率50%未満で大幅に退色した。

【0083】<インク吸収性>インクジェット用記録材料を20℃、65%RHの条件でヒューレットパッカード社製インクジェットプリンターのデザインジェット970Cx1で黒ベタ印字を行い、30秒後にPPC用紙を印字面に重ねて軽く圧着しPPC用紙への裏写りを評価した。

○：全く転写されなかった。

△：少し転写された。

×：転写が著しかった。

【0084】<インク受容層ひび割れ>印字していないインクジェット用記録材料を目視で評価した。

○：ひび割れ無し。

△：ややひび割れ有るが実使用で問題無し。

×：ひび割れ多く実使用不可。

【0085】実施例2

実施例1でインク受容層のN-メチルチオウレアをマルトースに代えた以外は実施例1と同様にして実施例2のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示す。

【0086】実施例3

<インク受容層組成>

気相法シリカ	100部
(平均一次粒径7nm、BET法による比表面積300m <sup>2</sup> /g)	

\*の塗布量が固形分で、19g/m<sup>2</sup>になるように塗布、乾燥した。

【0080】

※実施例1でインク受容層のN-メチルチオウレアをニコチン酸メチルに代えた以外は実施例1と同様にして実施例3のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示す。

【0087】実施例4

実施例1でインク受容層のN-メチルチオウレアを3,6-ジチオー1,8-オクタンジオールに代えた以外は実施例1と同様にして実施例4のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示す。

【0088】実施例5

実施例1でインク受容層のN-メチルチオウレアをDL-α-リポ酸に代えた以外は実施例1と同様にして実施例5のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示す。

【0089】実施例6

実施例1でインク受容層のN-メチルチオウレアを5,6-ジヒドロ-(4H)-1,3-チアジン-2-チオールに代えた以外は実施例1と同様にして実施例6のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示す。

【0090】実施例7

実施例2でインク受容層に更に3,6-ジチオー1,8-オクタンジオールを3部(気相法シリカ100部に対して)添加した以外は実施例1と同様にして実施例7のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示す。

【0091】実施例8

実施例1でインク受容層の配合を下記のように代えた以外は実施例1と同様にして実施例8のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示す。

【0092】

ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー (第一工業製薬(株)製、JRC-DC902P、分子量9000)	4部
ほう酸	3部
ポリビニルアルコール (ケン化度88%、平均重合度3500)	20部
N-メチルチオウレア	5部
マルトース	5部

## 【0093】実施例9

実施例8でインク受容層のマルトースをイソニコチン酸メチルに代えた以外は実施例8と同様にして実施例9のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示す。

## 【0094】実施例10

実施例8でインク受容層のマルトースを3,6-ジチオール-1,8-オクタジオールに代えた以外は実施例8と同様にして実施例10のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示す。

## 【0095】実施例11

実施例8でインク受容層のマルトースをDL- $\alpha$ -リボ酸に代えた以外は実施例8と同様にして実施例11のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示す。

## 【0096】実施例12

実施例8でインク受容層のマルトースを5,6-ジヒド\*

<インク受容層組成>

気相法シリカ (平均一次粒径7nm、BET法による比表面積300m <sup>2</sup> /g)	100部
ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー (第一工業製薬(株)製、JRC-DC902P、分子量9000)	4部
ほう酸	3部
ポリビニルアルコール (ケン化度88%、平均重合度3500)	20部
マルトース	5部
イソニコチン酸メチル	3部

## 【0100】実施例15

実施例14でインク受容層のイソニコチン酸メチルを3,6-ジチオール-1,8-オクタジオールに代えた以外は実施例14と同様にして実施例15のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示す。

## 【0101】実施例16

実施例14でインク受容層のイソニコチン酸メチルをDL- $\alpha$ -リボ酸に代えた以外は実施例14と同様にして実施例16のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示す。

※

<インク受容層組成>

気相法シリカ (平均一次粒径7nm、BET法による比表面積300m <sup>2</sup> /g)	100部
ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー (第一工業製薬(株)製、JRC-DC902P、分子量9000)	4部

\*ロー(4H)-1,3-チアジン-2-チオールに代えた以外は実施例8と同様にして実施例12のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示す。

## 【0097】実施例13

実施例8でインク受容層に更に3,6-ジチオール-1,8-オクタジオールを3部(気相法シリカ100部に対して)添加した以外は実施例1と同様にして実施例7のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示す。

## 【0098】実施例14

実施例1でインク受容層の配合を下記のように代えた以外は実施例1と同様にして実施例14のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示す。

## 【0099】

## ※【0102】実施例17

実施例14でインク受容層に更に3,6-ジチオール-1,8-オクタジオールを3部添加した以外は実施例1と同様にして実施例7のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示す。

## 【0103】実施例18

実施例1でインク受容層の配合を下記のように代えた以外は実施例1と同様にして実施例18のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表2に示す。

## 【0104】



ほう酸	3部
ポリビニルアルコール (ケン化度88%、平均重合度3500)	20部
イソニコチン酸メチル	3部
3,6-ジチオー1,8-オクタンジオール	3部

## 【0105】実施例19

実施例18で3,6-ジチオー1,8-オクタンジオールをDL- $\alpha$ -リボ酸に代えた以外は実施例18と同様にして実施例19のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表2に示す。

## 【0106】実施例20

実施例18で3,6-ジチオー1,8-オクタンジオールを5,6-ジヒドロ-(4H)-1,3-チアジン-2-チオールに代えた以外は実施例18と同様にして実\*

\* 施例20のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表2に示す。

## 【0107】実施例21

実施例1でインク受容層の配合を下記のように代えた以外は実施例1と同様にして実施例21のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表2に示す。

## 【0108】

## &lt;インク受容層組成&gt;

気相法シリカ (平均一次粒径7nm、BET法による比表面積300m <sup>2</sup> /g)	100部
ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー (第一工業製薬(株)製、Nac-BDC902P、分子量9000)	4部
ほう酸	3部
ポリビニルアルコール (ケン化度88%、平均重合度3500)	20部
3,6-ジチオー1,8-オクタンジオール	3部
DL- $\alpha$ -リボ酸	3部

## 【0109】実施例22

実施例21でインク受容層のDL- $\alpha$ -リボ酸を5,6-ジヒドロ-(4H)-1,3-チアジン-2-チオールに代えた以外は実施例21と同様にして実施例22のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表2に示す。

## \* 【0110】実施例23

実施例1でインク受容層の配合を下記のように代えた以外は実施例1と同様にして実施例23のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表2に示す。

## \* 【0111】

## &lt;インク受容層組成&gt;

気相法シリカ (平均一次粒径7nm、BET法による比表面積300m <sup>2</sup> /g)	100部
ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー (第一工業製薬(株)製、Nac-BDC902P、分子量9000)	4部
ほう酸	3部
ポリビニルアルコール (ケン化度88%、平均重合度3500)	20部
DL- $\alpha$ -リボ酸	3部
5,6-ジヒドロ-(4H)-1,3-チアジン-2-チオール	3部

## 【0112】実施例24

実施例8でインク受容層の配合を下記のように代えた以外は実施例8と同様にしてインク受容層を塗設し、更に、下記の保護層塗布液を固形で3g/m<sup>2</sup>で塗設して★

★ 実施例24のインクジェット用記録材料を得た。実施例8と同様にして評価し、結果を表2に示す。

## 【0113】

## &lt;インク受容層組成&gt;

気相法シリカ (平均一次粒径7nm、BET法による比表面積300m <sup>2</sup> /g)	100部
ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー (第一工業製薬(株)製、Nac-BDC902P、分子量9000)	4部
ほう酸	3部

ポリビニルアルコール 20部  
(ケン化度88%、平均重合度3500)

## 【0114】

<保護層組成>

ポリビニルアルコール 100部  
(ケン化度82%、平均重合度2000)  
マツト剤 (PMMA粒子; 平均粒径6  $\mu\text{m}$ ) 10部  
N-メチルチオウレア 50部  
マルトース 50部

## 【0115】実施例25

実施例1でインク受容層の配合を下記のように代えて塗布量が固形分で20 g/m<sup>2</sup>とした以外は実施例1と同様\*

<インク受容層組成>

アルカリ処理ゼラチン 40部  
ポリビニルピロリドン 20部  
ポリビニルアルコール 30部  
(クラレ社製、PVA205)  
フェノールスルホン酸亜鉛 3部  
N-メチルチオウレア 5部

## 【0117】比較例1

実施例1でインク受容層の配合のN-メチルチオウレアを抜いた以外は実施例1と同様にして比較例1のインクジェット用記録材料を得、実施例1と同様にして評価した。結果を表2に示す。

## 【0118】比較例2

実施例1でインク受容層の配合のフェノールスルホン酸亜鉛を抜いた以外は実施例1と同様にして比較例2のインクジェット用記録材料を得、実施例1と同様にして評価した。結果を表2に示す。

## 【0119】比較例3

実施例8でインク受容層のN-メチルチオウレアを抜いた以外は実施例8と同様にして比較例3のインクジェット用記録材料を得、実施例1と同様にして評価した。結果を表2に示す。

## 【0120】比較例4

実施例14でインク受容層のマルトースを抜いた以外は実施例14と同様にして比較例4のインクジェット用記録材料を得、実施例1と同様にして評価した。結果を表2に示す。

## 【0121】比較例5

実施例18でインク受容層のイソニコチン酸メチルを抜いた以外は実施例18と同様にして比較例5のインクジ

<インク受容層組成>

気相法シリカ 100部  
(平均一次粒径7nm、BET法による比表面積300m<sup>2</sup>/g)  
ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー 4部  
(第一工業製薬(株)製、HAR-SDC902P、分子量9000)  
ほう酸 3部  
ポリビニルアルコール 20部  
(ケン化度88%、平均重合度3500)

\*にして実施例25のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表2に示す。

## 【0116】

\*インクジェット用記録材料を得、実施例1と同様にして評価した。結果を表2に示す。

## 【0122】比較例6

実施例21でインク受容層の3,6-ジチオ-1,8-オクタンジオールを抜いた以外は実施例21と同様にして比較例6のインクジェット用記録材料を得、実施例1と同様にして評価した。結果を表2に示す。

## 【0123】比較例7

実施例23でインク受容層のDL- $\alpha$ -リボ酸を抜いた以外は実施例23と同様にして比較例7のインクジェット用記録材料を得、実施例1と同様にして評価した。結果を表2に示す。

## 【0124】比較例8

実施例1でインク受容層のフェノールスルホン酸亜鉛とN-メチルチオウレアを抜いた以外は実施例1と同様にして比較例8のインクジェット用記録材料を得、実施例1と同様にして評価した。結果を表2に示す。

## 【0125】比較例9

実施例1でインク受容層の配合を下記のように代えた以外は実施例1と同様にして比較例9のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価し、結果を表2に示す。

## 【0126】

マルトース

5部

5, 6-ジヒドロ- (4H) -1, 3-チアジン-2-チオール

3部

【0127】

\* \* 【表1】

	耐光性			インク吸収性	インク受容層 ひび割れ
	C	M	Y		
実施例1	◎	◎	○	○	○
実施例2	○	○	○	○	○
実施例3	○	○	○	○	○
実施例4	◎	◎	○	○	○
実施例5	○	○	○	○	○
実施例6	○	○	○	○	○
実施例7	◎	◎	◎	○	○
実施例8	○	○	○	○	○
実施例9	○	○	○	○	○
実施例10	○	◎	○	○	○
実施例11	○	○	○	○	○
実施例12	○	○	○	○	○
実施例13	◎	◎	○	○	○
実施例14	○	○	○	○	○
実施例15	○	◎	○	○	○
実施例16	○	○	○	○	○
実施例17	◎	◎	○	○	○

【0128】

\* \* 【表2】

	耐光性			インク吸収性	インク受容層 ひび割れ
	C	M	Y		
実施例18	○	○	△	○	○
実施例19	○	○	△	○	○
実施例20	△	○	△	○	○
実施例21	△	○	○	○	○
実施例22	△	△	○	○	○
実施例23	△	△	○	○	○
実施例24	○	○	○	△	○
実施例25	◎	◎	○	△	○
比較例1	△	×	×	○	△
比較例2	△	×	×	△	△
比較例3	×	△	×	△	△
比較例4	×	△	×	△	○
比較例5	×	×	△	△	○

比較例6	×	×	△	△	△
比較例7	×	×	△	△	△
比較例8	×	×	×	△	△
比較例9	×	△	△	△	△

【0129】結果：本発明のインク受容層に化合物（A）、及び化合物（B）～（G）の1種を含んだ実施例1～6のインクジェット用記録材料は、耐光性に優れ、インク吸収性、インク受容層ひび割れも良好な結果であった。化合物（A）、（C）及び（E）の3種を含有した実施例7は耐光性は更に優れていた。化合物（B）、及び化合物（C）～（G）の1種を含んだ実施例8～12のインクジェット用記録材料は、耐光性に優れ、インク吸収性、インク受容層ひび割れも良好な結果であった。化合物（B）、（C）及び（E）の3種を含有した実施例13は耐光性は更に優れていた。化合物（C）、及び化合物（D）～（G）の1種を含んだ実施例14～16のインクジェット用記録材料は、耐光性に優れ、インク吸収性、インク受容層ひび割れも良好な結果であった。化合物（C）、（D）及び（E）の3種を含有した実施例17は耐光性は更に優れていた。化合物（D）、及び化合物（E）～（G）の1種を含んだ実施例18～20のインクジェット用記録材料は、耐光性、インク吸収性、及びインク受容層ひび割れも良好な結果であった。化合物（E）、及び（F）または（G）の1種を含有した実施例21、22は耐光性、インク吸収性及びひび割れは良好であった。化合物（F）と（G）を含有した実施例23は耐光性、インク吸収性、ひび割れが良好であった。実施例8でインク受容層の化合物（B）と（C）を抜いて塗設した後、化合物（B）と（C）を含有した保護層を設けた実施例24は、実施例8よりもインク吸収性がやや劣ったが耐光性は実施例8同様に良好であった。インク受容層が水膨潤性で実施例1同様に化合物（A）及び（B）を含有させた実施例25はインク吸収性がやや低下したが、実施例1同様に優れた耐光性を示した。

【0130】比較例1は、実施例1のインク受容層で化合物（A）のみ含有した場合であるが、M、Yの耐光性が大幅に劣り、ひび割れも低下した。比較例2は実施例1で化合物（B）のみ含有した場合であるが、M、Yの耐光性が大幅に劣り、実使用不可であり、インク吸収性、ひび割れが低下した。比較例3は実施例8で化合物（C）のみ含有した場合であるが、C、Yの耐光性が大幅に劣り、実使用で問題であり、インク吸収性が低下した。比較例4は、実施例14でインク受容層に化合物（D）のみ含有した場合であるが、C、Yの耐光性が大幅に劣り、実使用不可で、インク吸収性も低下した。比較例5は、実施例18のインク受容層に化合物（E）のみ含有した場合であるが、C、Mの耐光性が大幅に劣り、実使用不可で、インク吸収性も低下した。比較例6は、実施例21のインク受容層に化合物（F）のみ含有した場合であるが、C、Yの耐光性が大幅に劣り、実使用で問題であり、インク吸収性、ひび割れも低下した。比較例7は、実施例23のインク受容層に化合物（G）のみ含有した場合であるが、C、Mの耐光性が大幅に劣り、実使用で問題であり、インク吸収性、ひび割れも低下した。比較例8は実施例1のインク受容層から化合物（A）、及び（B）を抜いた場合であるが、C、M、Yの耐光性が大幅に劣り、実使用不可で、インク吸収性、ひび割れも低下した。比較例9は化合物（C）と（G）を含有した場合であるが、各々の化合物単独を含有した比較例3と7の結果より推定可能な結果であり、特にCの耐光性が悪かった。

#### 【0131】

【発明の効果】本発明によれば、耐光性に優れ、インク吸収性が良好でインク受容層のひび割れの問題の無いインクジェット用記録材料が得られた。